

# Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 25. April 2003

Telefon: (0 89) 21 95 - 4770

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

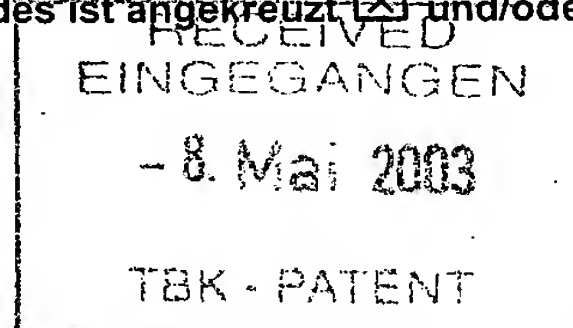
Aktenzeichen: 102 01 896.0 -45  
Ihr Zeichen: DE 33311  
Anmeldernr.: 12500011  
Kabushiki Kaisha Toyota Jidoshok  
ki

Patentanwälte  
Tiedtke-Bühling & Partner  
Postfach 20 19 18

80019 München

Bitte Aktenzeichen und Anmelder bei  
allen Eingaben und Zahlungen angeben

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder ausgefüllt



Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 18. Januar 2002

Eingabe vom

eingegangen am

Die weitere Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von

**4 Monat(en)**

gewährt, die mit der Zustellung beginnt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z.B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

In diesem Bescheid sind folgende Entgegenhaltungen erstmalig genannt (bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

## Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Deutschen Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

**Annahmestelle und  
Nachbriefkasten  
nur  
Zweibrückenstraße 12**

Hauptgebäude  
Zweibrückenstraße 12  
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)  
Markenabteilungen:  
Cincinnatistraße 64  
81534 München

Hausadresse (für Fracht)  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Zweibrückenstraße 12  
80331 München

Telefon (089) 2195-0  
Telefax (089) 2195-2221  
Internet: <http://www.dpma.de>

Bank:  
BBk München  
Kto.Nr.: 700 010 54  
BLZ: 700 000 00

P 2401.1  
08.00  
05/01

S-Bahnanschluss im  
Münchner Verkehrs- und  
Tarifverbund (MVV):



Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebäude)  
Zweibrückenstr. 5-7 (Breiterhof)  
S1 - S8 Haltestelle Isartor

Cincinnatistraße:  
S2 Haltestelle Fasangarten  
Bus 98 / 99 (ab S-Bahnhof Glesing) Haltestelle Cincinnatistraße

(1) DE 3806548 C2

(2) US 4739007

Die Patentanmeldung betrifft ein Phenolharzkompositmaterial sowie ein wärmebeständiges Harzelement.

In formaler Hinsicht ist im Anspruchsbegehren der Ausdruck „ausgerichtetes geschichtetes Tonerdemineral“ zu beanstanden. Der Ausdruck wird zwar in der Beschreibung, insbesondere Seite 3, Absatz 3 und Seite 4, Absätze 1 und 2, erläutert. Doch ist trotz dieser Erläuterungen unverständlich, wie ein derartig in der Phenolharzmatrix dispergiertes Tonerdemineral mit dem Attribut „ausgerichtet“ gekennzeichnet werden kann. Unter ausgerichtet wird üblicherweise verstanden, dass eine Vorzugsrichtung vorhanden ist. Eine solche Vorzugsrichtung ist aber bei vollständig voneinander getrennten Schichten, zwischen denen sich Phenolharz befindet, dessen Polymerketten offensichtlich ebenfalls nicht gerichtet sind, schwer vorstellbar. Abgesehen davon ist der Ausdruck „geschichtet“ unzutreffend für den Fall, dass nur eine einzige Schicht vorliegt – vgl. Seite 3, Zeile 23. Ein geschichteter Körper setzt das Vorhandensein von mindestens zwei Schichten voraus.

Das Anspruchsbegehren ist schon aus den genannten Gründen mangels einer klaren technischen Lehre nicht gewährbar.

Zum Inhalt, soweit er unter Hinzuziehung der Beschreibung zu verstehen ist, wurde als nächstliegender Stand der Technik Druckschrift (1) ermittelt. Daraus ist ein Kompositmaterial bekannt, das ein Phenolharz sowie ein schichtförmiges Tonmineral, das in Molekülform in dem Harz dispergiert ist, umfasst – vgl. (1), Anspruch 1 sowie Seite 4, Zeile 12. Bei dem Tonmineral handelt es sich offensichtlich um dieselbe Substanz, wie sie auch im anmeldungsgemäßen Kompositmaterial vorliegt – vgl. (1), insbesondere Seite 6, Zeilen 5 bis 15 sowie Seite 8, Zeilen 58 bis 60.

Nicht explizit erwähnt in (1) ist, dass das Verbundmaterial aus Phenolharz und Tonmineral ein zusätzliches Füllmittel zu Verstärkungszwecken enthält. Doch ist aus der in (1) auf Seite 3, Zeile 17 zum Stand der Technik zitierten Druckschrift (2) ein Kompositmaterial bekannt, das ein der Druckschrift (1) entsprechendes schichtförmiges Tonmineral enthält, welches in einer Polyamidmatrix gleichförmig dispergiert ist – vgl. (2), Anspruch 1 sowie Spalte 10, Zeile 66 bis Spalte 11, Zeile 36 (Beispiel 4). Zusätz-

lich kann das Kompositmaterial Additive in Form von beispielsweise Glasfasern enthalten – vgl. (2), Spalte 7, Zeilen 53 bis 56. Glasfasern zählen im anmeldungsgemäßen Kompositmaterial zu den Füllmitteln (vgl. Anspruch 3). In (1), insbesondere Seite 3, Zeilen 17/18, wird auch erwähnt, dass das Verbundmaterial nach (2) eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit aufweist.

Ausgehend von dem Stand der Technik nach Druckschrift (1) war es für den Fachmann naheliegend, bei dem dort beschriebenen Verbundmaterial aus Phenolharz und Tonmineral zusätzlich die aus (2) bekannten Additive in Form von beispielsweise Glasfasern vorzusehen, zumal in (1) ein Hinweis auf Druckschrift (2) gegeben wird und Druckschrift (2) einen analogen Verbundkörper beschreibt.

Die Lehre des Anspruchs 1 beruht daher nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit. Entsprechendes trifft auch für Anspruch 9 zu.

Mit dem sie tragenden Hauptanspruch fallen auch die rückbezogenen Ansprüche 2 bis 7.

Zu Anspruch 8 ist auszuführen, dass der Anteil des schichtförmige Tonminerals im Verbundkörper nach (2) einen sehr weiten Bereich umfasst (0,5 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Polymermatrix – vgl. (2), Anspruch 1). Es liegt in der Vorgehensweise eines Durchschnittsfachmanns, durch Variation der Versätze den hinsichtlich der gestellten Anforderungen optimalen Verbundkörper zu ermitteln. Dies gilt auch unter Einbeziehung des Wertebereich des Glasfaseranteils.

Anspruch 8 ist deshalb mangels erfinderischer Tätigkeit ebenfalls nicht gewährbar.

Bei dieser Sachlage kann die Erteilung des nachgesuchten Patentes nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse C08L

Dr. Grimm

Hausruf: 4226

Anlage: Ablichtungen von 2 Entgegenhaltungen (je zweifach).

Enclosure of June 16, 2003

**Your ref.: F-750-D**      **Our ref.: DE 33311**  
German Patent Application No.: 102 01 896.0-45  
Kabushiki Kaisha Toyota Jidoshokki

**TRANSLATION**

**of the Official Letter of April 25, 2003**  
**(rec'd May 8, 2003)**

---

In the present Official Letter the following references are mentioned for the first time (the numbering assigned thereto shall also be adhered to in the further course of the proceedings):

- (1) DE 3806548 C2**
- (2) US 4739007**

The patent application relates to a phenolic resin composite material as well as a heat-resistant resinous member.

In formal respect, the expression "ausgerichtetes geschichtetes Tonerdemineral"<sup>1</sup> is to be objected to. It is admitted that the expression is explained in the description, in particular on page 3, paragraph 3 and page 4, paragraphs 1 and 2. However, in spite of these explanations it is incomprehensible how a clay mineral dispersed in that way in the phenolic resin matrix can be characterized by the attribute "ausgerichtet". By "ausgerichtet" it is normally understood that there exists a privileged direction. However, such a privileged direction is difficult to imagine in the case of layers which are completely separated from each other and between which there is a phenolic resin whose polymer chains are obviously not directed into a privileged direction, either.

---

<sup>1</sup> Translator's note: This applies to the German version only (please refer to the explanation in our comment).

Apart from that, the expression "layered" is incorrect in case there is only a single layer - cf. page 3, line 23. A layered body requires that there are at least 2 layers.

For the above-mentioned reasons alone, the statement of claim is not allowable for lack of a clear technical teaching.

With respect to the content - as far as it is to be understood when taking into consideration the description - reference (1) was traced as closest prior art. This document discloses a composite material comprising a phenolic resin as well as a layered clay mineral dispersed in the resin in a molecular form - cf. (1), claim 1 as well as page 4, line 12. The clay mineral is obviously the same substance which is also present in the composite material according to the application - cf. (1), in particular page 6, lines 5 to 15 as well as page 8, lines 58 to 60.

It is not explicitly mentioned in (1) that the composite material of phenolic resin and clay mineral contains an additional filler for reinforcing purposes. However, on page 3, line 17 of (1), it is stated that reference (2) cited with respect to the prior art discloses a composite material which contains a layered clay mineral corresponding to reference (1). This layered clay mineral is uniformly dispersed in a polyamide matrix - cf. (2), claim 1, as well as column 10, line 66 to column 11, line 36 (example 4). In addition, the composite material may contain additives in the form of, for example, glass fibers - cf. (2), column 7, lines 53 to 56. In the composite material according to the application, glass fibers are among the fillers (cf. claim 3). In (1), in particular on page 3, lines 17/18, it is also mentioned that the composite material according to (2) has an excellent heat resistance.

Proceeding from the prior art according to reference (1), it had been obvious to the person skilled in the art to additionally provide, in the composite material of phenolic resin and clay mineral described there, the additives known from (2) in the form of, for example, glass fibers, in particular since reference (2) is referred to in (1), and reference (2) describes an analogous composite body.

Therefore, the teaching of claim 1 is not based on an inventive activity. The same also replies to claim 9 analogously.

Together with the main claim supporting them, also the dependent claims 2 to 7 are to be dropped.

With respect to claim 8, it is to be stated that the amount of the layered clay mineral in the composite body according to (2) covers a very wide range (0.5 to 150 wt. % per 100 parts by weight of polymer matrix - cf. (2), claim 1). It is within the normal course of action of a person averagely skilled in the art to find, in view of the demands made, the optimal composite body by varying the batches. This also applies when including the value range of the glass fiber amount.

Therefore, claim 8 is not allowable for lack of inventive activity, either.

In view of this state of affairs, the grant of the requested patent cannot be envisaged.

Examining Division for class C08L

Dr. Grimm

Enclosure: copy of 2 references (2 sets each)



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑩ DE 38 06 548 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 38 06 548.7-43  
㉑ Anmeldetag: 1. 3. 88  
㉒ Offenlegungstag: 15. 9. 88  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 10. 98

㉔ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 J 5/24**  
C 08 J 5/04  
C 08 K 3/04  
C 08 K 3/34  
C 08 L 9/00  
C 08 L 33/14  
C 08 L 67/00  
C 04 B 26/02

DE 38 06 548 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Unionspriorität: ㉖ ㉗ ㉘

04.03.87 JP P 49630/87 09.03.87 JP P 53706/87  
15.10.87 JP P 260269/87 22.12.87 JP P 325049/87

㉙ Patentinhaber:

Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, JP

㉚ Vertreter:

Blumbach, Kramer & Partner, 81245 München

㉛ Erfinder:

Usuki, Arimitsu, Nagoya, Aichi, JP; Mizutani,  
Tadashi, Nagoya, Aichi, JP; Fukushima, Yoshiaki,  
Aichi, JP; Fujimoto, Megumi, Nagoya, Aichi, JP;  
Fukumori, Kenzo, Nagoya, Aichi, JP; Kojima,  
Yoshitsugu, Aichi, JP; Sato, Norio, Nagoya, Aichi,  
JP; Kurauchi, Toshio, Nagoya, Aichi, JP; Kamigaito,  
Osami, Nagoya, Aichi, JP

㉜ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

US 47 39 007

㉝ Verbundmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung

㉞ Verbundmaterial, enthaltend ein Harz aus der Gruppe Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtende Harze, Polyester und Kautschuk und deren Mischungen und ein im Harz gleichmäßig dispergiertes schichtförmiges Silicat mit negativer Ladung, wobei eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt, und wobei das schichtförmige Silicat eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von mindestens 3,0 nm (30 Å) aufweist.

DE 38 06 548 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit hoher mechanischer Festigkeit und Wärmebeständigkeit, das sich insbesondere für Kraftfahrzeug- und Flugzeugteile und als Baumaterial eignet. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verbundmaterial, das aus einer Harzmasse und inem schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist, die über ionische Bindungen miteinander verbunden sind und gleichmäßig untereinander vermischt sind. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundmaterials.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, ein organisches polymeres Material einem anorganischen Material, wie Calciumcarbonat, Tonmineral und Glimmer, einzuverleiben, um dessen mechanische Eigenschaften zu verbessern. Ungünstigerweise führt jedoch die Einverleibung eines anorganischen Materials aufgrund der sehr schwachen Bindungsstärke zwischen dem anorganischen Material und der organischen Polymermatrix zu einem spröden Verbundmaterial. Ferner ist die Menge des anorganischen Materials, das einverleibt werden kann, beschränkt. Es ist eine Technik bekannt, die Bindungsfestigkeit zwischen einem anorganischen Material und einem Polymermaterial zu erhöhen. Diese besteht in der Behandlung des anorganischen Materials mit einem Silankupplungsmittel. Jedoch beruht die gemäß diesem Verfahren erzielte Verbesserung auf van der Waalsschen Kräften zwischen dem anorganischen Material und dem organischen Polymermaterial, wobei die Behandlung lediglich die Affinität zwischen den beiden Komponenten verbessert und keine ausreichende Verstärkung und Erhöhung der Wärmebeständigkeit hervorruft.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird vulkanisiertem Kautschuk ein großer Anteil an Verstärkungsmitteln, wie Ruß und anorganische Füllstoffe, einverleibt. Ruß führt u. a. zu einer beträchtlichen Verstärkungswirkung bei vulkanisiertem Kautschuk, da er eine Reihe von aktiven funktionellen Gruppen, wie Carboxylgruppen, Carbonylgruppen, phenolische Hydroxylgruppen und Chinongruppen auf der Oberfläche seiner Teilchen aufweist. Die Verstärkungswirkung beruht auf der starken Wechselwirkung zwischen den funktionellen Gruppen und den Polymerketten, die das kautschukförmige Polymerisat, bei dem es sich um die Matrix von vulkanisiertem Kautschuk handelt, darstellen; vgl. J.B. Donnet und A. Voet, Carbon Black, 1976, Marcel Dekker.

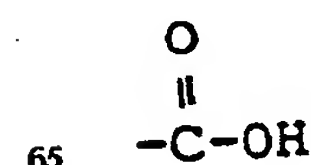
Aus den vorerwähnten Gründen stellt Ruß immer noch das Hauptverstärkungsmittel für vulkanisierten Kautschuk dar. Er hat jedoch den Nachteil, daß er aus Erdöl oder Erdgas, die nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen, hergestellt wird und daß er die Viskosität der Masse erhöht und deren Verarbeitbarkeit behindert, wenn er dem Kautschuk in großen Mengen einverleibt wird. Zur Lösung dieses Problems, d. h. der schlechten Verarbeitbarkeit von mit Ruß gefüllten Systemen, wurde vorgeschlagen, Polymerketten auf die Oberfläche von Rußteilchen zu pfpfen. Jedoch steht diese neue Technik noch in der Entwicklungsphase.

Anorganische Füllstoffe liegen in verschiedenen Formen vor, z. B. als Fasern, Nadeln, Platten und Granulate. In bezug auf die Verstärkungsfähigkeit sind Füllstoffe in Platten- oder Nadelform im Vergleich zu kugelförmigem Ruß von Vorteil.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Befunde sind in der JP-OS 83551/1982 ("Polyamid enthaltende Harzmasse") Massen beschrieben, die ein Polyamidharz und darin dispergiertes flockiges Vermiculit mit einem durchschnittlichen Längenverhältnis von 5 oder mehr enthalten. Diese Harzmasse ist dadurch charakterisiert, daß dem Harz flockiges Vermiculit mit einem hohen Längenverhältnis (Verhältnis von Größe/Dicke eines Teilchens) einverleibt wird, wodurch die mechanische Festigkeit des Harzes (organisches Polymermaterial) erhöht wird. Diese Harzmasse zeigt gegenüber herkömmlichen Harzmassen auf jeden Fall eine verbesserte mechanische Festigkeit, jedoch wird diese Verbesserung durch einige Nachteile erkauft. So weist das flockenförmige Vermiculit kein ausreichend hohes Längenverhältnis auf, da es durch mechanische Zerkleinerung hergestellt wird. Außerdem muß das flockige Vermiculit in großen Mengen zugesetzt werden, um die erforderliche Festigkeit zu erzielen, was auf die geringe Bindungsfestigkeit zwischen den Vermiculitschichten und der Matrix zurückzuführen ist. Dies kann dazu führen, daß die Harzmasse brüchig wird.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, Verbundmaterialien durch Herstellung eines Polymers, z. B. Polyamid und Polystyrol, im Zwischenraum zwischen den Schichten eines Tonminerals zu bilden. Ein Nachteil dieser herkömmlichen Technik besteht darin, daß die Molekülketten des organischen Polymers nicht in ausreichendem Umfang in den Zwischenraum des Tonminerals eindringen und infolgedessen die Silicatschichten nicht gleichmäßig im organischen Polymeren dispergiert sind. Für eine gleichmäßige Dispersion ist es erforderlich, das Längenverhältnis des schichtförmigen Minerals zu verringern, was die mechanische Festigkeit des Verbundmaterials beeinträchtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Bindung zwischen dem Polymermaterial (Matrix) und dem schichtförmigen Mineral nicht zur Gewährleistung des gewünschten Verstärkungseffekts ausreicht.

Die Kombination eines schichtförmigen Silicats und einer polymeren Substanz wird zur Herstellung eines Verbundmaterials oder zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Epoxyharzen herangezogen. Das Verbundmaterial besteht aus einem Polyamid und einem in Molekülform darin dispergierten schichtförmigen Silicat, was darauf zurückzuführen ist, daß die Polymerisation des Polyamids im Raum zwischen den Schichten des schichtförmigen Silicats beginnt. Die Polymerisation wird durch die katalytische Wirkung von organischen Ionen unter Einschluß von



die im Zwischenraum zwischen den Schichten des schichtförmigen Silicats vorliegen, eingeleitet; vgl. JP-OS 72723/1987 und 74957/1987. Die Verbesserung der Lagerfähigkeit von Epoxyharzen beruht auf dem Prinzip, daß



ein schichtförmiges Silicat, das einen Härter aufgenommen hat, den Härter langsam freisetzt, wodurch die Vernetzungsreaktion hervorgerufen wird; vgl. "Epohard 3000" (Handelsname), ein Produkt der Firma Adachi Shinsangyo Co., Ltd.

Das vorerwähnte Verbundmaterial mit einem Gehalt an einem Polyamidharz als polymere Substanz hat den Nachteil, daß es eine erhöhte Wasserabsorption und eine verringerte Formbeständigkeit aufweist. Außerdem zeigt das Verbundmaterial in feuchtem Zustand im Vergleich zum trockenen Zustand eine um 40°C oder mehr verringerte Glasumwandlungstemperatur. Ferner zeigt das Verbundmaterial eine verringerte Beständigkeit gegen Chemikalien, wie Säuren und Calciumchlorid.

Es sind verschiedene Verbundmaterialien bekannt, die durch Kombination aus Kautschuk und Silicat (Tonmineral unter Einschluß von hartem Ton, weichem Ton und Talcum) gebildet werden. Jedoch wurden bisher keine Versuche unternommen, Kautschuk mit einem anorganischen Füllstoff zu kombinieren und dabei die Reaktion im Zwischenraum zwischen den Schichten eines schichtförmigen Silicats auszunutzen und die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks erheblich zu verbessern. Aufgrund seiner hydrophilen Beschaffenheit weist schichtförmiges Silicat eine geringe Affinität für Kautschuk auf und läßt sich auch schlecht in Kautschuk dispergieren. Es besteht ein Bedarf nach Kautschukmassen, in denen schichtförmiges Silicat gleichmäßig dispergiert ist.

Aus dem US-Patent Nr. 4,739,007 ist ein Verbundmaterial bekannt, das durch hohe mechanische Festigkeit und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit bei hohen Temperaturen ausgezeichnet ist. Dieses Verbundmaterial umfaßt eine Polymermatrix, die ein Polyamid und ein Phyllosilicat enthält, die einheitlich in der Polymermatrix dispergiert sind. Die Phyllosilicat-Schichten des dispergierten Phyllosilicats weisen eine Dicke von 7 bis 12 Å auf und die Zwischenschichtabstände der Phyllosilicat-Schichten in dem dispergierten Phyllosilicat betragen wenigstens 20 Å. Darüber hinaus beträgt der Anteil der Phyllosilicat-Schichten 0,5 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Polymermatrix.

Zur Überwindung der vorgenannten Nachteile haben die Erfinder verschiedene Untersuchungen angestellt, die letztlich zur vorliegenden Erfindung geführt haben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verbundmaterial mit überlegenen mechanischen Eigenschaften und verbesserter Wärmebeständigkeit bereitzustellen, das aus einer Polymermasse und einem gleichmäßig darin dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt ist. Ferner soll erfindungsgemäß ein Verbundmaterial mit verbesserter Wasserfestigkeit und chemischer Beständigkeit bereitgestellt werden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung der vorerwähnten Verbundmaterialien.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial enthält ein Harz aus der Gruppe Polymermassen auf Vinylbasis, hitzhärtende Harze, Polyester und Kautschuk und deren Mischungen und ein im Harz gleichmäßig dispergiertes schichtförmiges Silicat mit negativer Ladung, wobei eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt, und wobei das schichtförmige Silicat eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von mindestens 3,0 nm (30 Å) aufweist.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials umfaßt folgende Stufen:

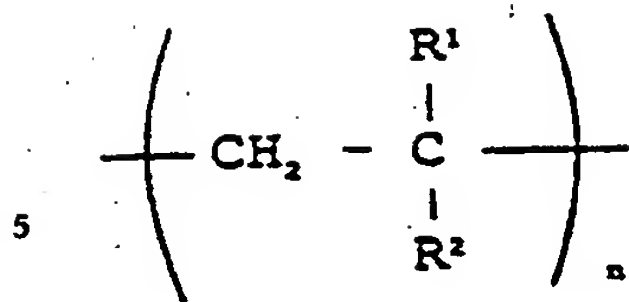
- eine Ionenaustauschstufe, bei der ein schichtförmiges Silicatmaterial mit negativer Ladung, wobei eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt, und einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g einem Ionenaustausch mit einem Oniumsalz unterzogen wird;
- eine Mischstufe, bei der das dem Ionenaustausch unterzogene Silicatmaterial mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes aus der Gruppe polymere Massen auf Vinylbasis, hitzhärtende Harze, Polyester und Kautschuk und deren Mischungen gemischt wird; und
- eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer und/oder Oligomer in dem in der Mischstufe gebildeten Gemisch polymerisiert wird; oder
- eine Knetstufe, bei der das Gemisch mit festem Kautschuk verknetet wird.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial besteht somit aus einer Polymermasse und einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat. Das erfindungsgemäße Verbundmaterial zeigt eine überlegene Beschaffenheit in bezug auf mechanische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, Wasserfestigkeit und chemische Beständigkeit.

Nachstehend wird die Erfindung anhand einer bevorzugten Ausführungsform näher erläutert.

Bei dem im erfindungsgemäßen Verbundmaterial enthaltenen Harz handelt es sich um ein von Polyamidharzen abweichendes Harz. Hierzu gehören beispielsweise Polymermassen auf Vinylbasis, hitzhärtende Harze, Polyester und Kautschuk. Diese Massen können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Im letztgenannten Fall können sie in Form von Gemischen, Pfropfpolymerisaten, Copolymerisaten oder Blockpolymerisaten eingesetzt werden.

Bei Polymermassen auf Vinylbasis handelt es sich um eine allgemeine Bezeichnung für Polymerisate, die aus Monomeren mit einer Vinylgruppe zusammengesetzt sind. Sie lassen sich durch die folgende allgemeine Formel wiedergeben:



5 worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkylreste, Arylreste, Allylreste  
 10 oder substituierte Reste, die jeweils gleich oder verschieden sind, bedeuten. Die Polymermassen auf Vinylbasis  
 können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden.

Beispiele für hitzehärtende Harze sind Phenolharze, Epoxyharze, ungesättigte Polyesterharze, Alkydharze,  
 Furanharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Polyurethanharze und Anilinharze. Sie können allein oder in Kom-  
 bination untereinander verwendet werden.

15 Die vorerwähnten Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtenden Harze und Polyesterharze sind anderen  
 Harzen in bezug auf Festigkeit, Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und Beständigkeit gegen Was-  
 serabsorption überlegen. Wird ein Harz mit einem Gehalt an mindestens einem Produkt aus der Gruppe  
 Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtende Harze und Polyester verwendet, ist die vorerwähnte Wirkung mit  
 steigendem Anteil an diesen Komponenten stärker ausgeprägt. Die gewünschte Wirkung wird auch bei einem  
 20 Gehalt an 10 Gewichtsprozent hervorgerufen.

Das schichtförmige Silicat verleiht dem Polymermaterial mechanische Eigenschaften und Wärmebeständig-  
 keit. Es handelt sich um ein Phyllosilicatmineral, das aus Magnesiumsilicatschichten oder Aluminiumsilicat-  
 schichten mit einer Dicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) zusammengesetzt ist. Diese schichtförmigen Silicatmine-  
 25 ralien sind aufgrund von isomorphem Ionenaustausch negativ geladen. Sie unterscheiden sich untereinander in  
 charakteristischen Eigenschaften je nach der Dichte und Verteilung der negativen Ladungen. Vorzugsweise wird  
 erfindungsgemäß ein schichtförmiges Silicat verwendet, bei dem eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis  
 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å) auf der Schichtoberfläche besetzt.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial besteht aus einem von Polyamidharz abweichenden Harz und einem  
 darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat. Der Anteil des schichtförmigen Silicats im Harz soll  
 30 vorzugsweise 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes betragen. Bei einem Anteil von  
 weniger als 0,05 Gewichtsteilen liegt keine ausreichende Menge an schichtförmigem Silicat zur Bildung der  
 gewünschten Verstärkungswirkung vor. Übersteigt dieser Anteil andererseits 150 Gewichtsteile, so handelt es  
 sich beim gebildeten Produkt um ein bloßes Pulver einer fein verteilten Zwischenschichtmasse, die aufgrund  
 ihres übermäßig geringen Harzanteils nicht verformt werden kann.

35 Wird Kautschuk als Harz verwendet, soll das Verbundmaterial vorzugsweise aus einem Komplex und einem  
 festen Kautschuk bestehen. Der Komplex ist aus einem flüssigen Kautschuk mit positiv geladenen Gruppen und  
 einem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt, wobei der Zwischenschichtab-  
 stand mehr als 3,0 nm (30 Å) beträgt. Ferner soll der Komplex vorzugsweise eine solche Struktur aufweisen, daß  
 40 der flüssige Kautschuk im festen Kautschuk gelöst ist. Diese Struktur ist dafür verantwortlich, daß das Verbund-  
 material in bezug auf mechanische Eigenschaften, Ölbeständigkeit, Ermüdungsbeständigkeit und Verarbeitbar-  
 keit überlegen ist. Diese ausgeprägten Wirkungen sind auf folgende Tatsachen zurückzuführen.

Das schichtförmige Silicat ist gleichmäßig in der Kautschukkomponente dispergiert, da es direkt über ionische  
 Bindungen mit dem flüssigen Kautschuk, der positiv geladene Gruppen aufweist, verbunden ist und der flüssige  
 Kautschuk mit dem festen Kautschuk in hohem Maße mischbar ist. Ferner ist im Fall von vulkanisiertem  
 45 Kautschuk das schichtförmige Silicat direkt mit der von der Kautschukkomponente gebildeten Kautschuk-Netz-  
 werkkette verbunden, so daß das schichtförmige Silicat in starkem Umfang die Molekülbewegung der Kau-  
 tschuk-Netzwerknetzen in der Nähe (in der Größenordnung von Nanometern) der Zwischenfläche einschränkt.  
 Dies trägt zu den verbesserten mechanischen Eigenschaften und zur verbesserten Beständigkeit gegen Quellung  
 durch Lösungsmittel und Öl bei.

50 Die Tatsache, daß das schichtförmige Silicat gleichmäßig in der Kautschukkomponente dispergiert ist, führt zu  
 einer verstärkten Belastung und einer hohen Spannung der Kautschukkomponente. Unter derartigen Bedingun-  
 gen schränkt das schichtförmige Silicat die Expansion und Kontraktion des Kautschuks über einen im Vergleich  
 zu kugelförmigen Füllstoffen, wie Ruß, größeren Bereich hinweg ein.

Die gute Mischbarkeit des festen Kautschuks mit dem Komplex, der aus dem schichtförmigen Silicat und dem  
 55 flüssigen Kautschuk zusammengesetzt ist, führt zu einer geringen Viskosität und einer guten Verarbeitbarkeit  
 zum Verarbeitungszeitpunkt. Dies stellt einen Vorteil gegenüber einem mit Ruß gefüllten System dar, bei dem  
 sich die Viskosität zum Verarbeitungszeitpunkt erhöht. Ferner ist das direkt mit dem flüssigen Kautschuk  
 verbundene schichtförmige Silicat leicht beweglich, was zur Dispergierbarkeit des schichtförmigen Silicats  
 beiträgt.

60 Die flüssige Kautschukkomponente wirkt auch als nicht extrahierbarer Weichmacher, der im Gegensatz zu  
 niedermolekularen Weichmachern, wie Dioctylphthalat (DOP), die durch Öl und Benzin extrahiert werden, zu  
 einer Beibehaltung der Niedertemperatureigenschaften des Verbundmaterials beiträgt. Außerdem erhöht flüssi-  
 ger Kautschuk den Hystereseverlust (Energieverlust) bei wiederholter Deformation und verbessert die Ermü-  
 dungsbeständigkeit in Zusammenwirken mit der durch die Füllung mit schichtförmigem Silicat erzielten Dämpf-  
 65 wirkung. Mit anderen Worten, die flüssige Kautschukkomponente wirkt als Verarbeitungshilfsmittel, wenn der  
 Kautschuk noch nicht vulkanisiert ist, und dient auch als reaktiver Weichmacher, der bei der Vulkanisation des  
 Kautschuks eine Covulkanisation erfährt.

Das kautschukhaltige Verbundmaterial (als Kautschukmasse bezeichnet) ist so beschaffen, daß das schichtförmige



mige Silicat gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert ist. Diese Struktur wird gebildet, indem das schichtförmige Silicat in Molekülform im flüssigen Kautschuk dispergiert wird und der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung gebracht wird. Alle Versuche zum gleichmäßigen Dispergieren des schichtförmigen Silicats im festen Kautschuk sind aufgrund der geringen Mischbarkeit der beiden Komponenten erfolglos. Somit läßt sich die vorerwähnte Struktur nicht auf umgekehrte Weise erhalten.

Der erfindungsgemäß verwendete flüssige Kautschuk weist eine positiv geladene Gruppe auf. Diese positiv geladene Gruppe kann in der Hauptkette oder Nebenkette des flüssigen Kautschuks oder an deren terminalem Ende vorliegen. Der flüssige Kautschuk kann eine oder mehrere positiv geladene Gruppen in einem Molekül aufweisen. Beispiele für derartige flüssige Kautschuksorten sind solche, die in der Hauptkette oder in einem Teil davon Polybutadien oder ein modifiziertes Polybutadienprodukt enthalten und ferner im Molekül ein Oniumsalz der Formel  $-M^+R^1R^2R^3$  enthalten, wobei M die Bedeutung N, S, P oder



hat und  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkylreste, Arylreste oder Allylreste bedeuten, die gleich oder unterschiedlich sein können. Es können eine oder mehrere flüssige Kautschuksorte(n) verwendet werden. Die Covulkanisation des flüssigen Kautschuks und des festen Kautschuks hängt weitgehend vom Molekulargewicht des flüssigen Kautschuks ab. Für eine gute Covulkanisation soll der flüssige Kautschuk vorzugsweise ein Molekulargewicht von mehr als 1000 aufweisen.

Der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk gebildete Komplex ist, wie bereits erwähnt, aus dem flüssigen Kautschuk und dem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat zusammengesetzt. Die Dispersion des in Molekülform vorliegenden schichtförmigen Silicats verursacht eine ionische Bindung zwischen dem flüssigen Kautschuk und dem schichtförmigen Silicat. Diese ionische Bindung bewirkt die vernetzte Struktur des flüssigen Kautschuks. Mit anderen Worten, die einzelnen Schichten des Silicats sind vollständig voneinander durch eine Kraft getrennt, die größer als die Bindungskraft (z. B. van der Waalssche Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte) zwischen den Schichten ist. Außerdem ist die negative Ladung auf dem Silicat mit der positiven Ladung (Oniumionen) im flüssigen Kautschuk durch ionische Bindungen verbunden.

Das schichtförmige Silicat im Komplex soll einen Zwischenschichtabstand von mehr als 3,0 nm (30 Å) aufweisen. Bei einem Zwischenschichtabstand von weniger als 3,0 nm (30 Å) kommt es nicht zu einer gleichmäßigen Dispersion im festen Kautschuk.

Der feste Kautschuk soll vorzugsweise ein Molekulargewicht von mehr als 10 000 aufweisen, so daß er in Masse vulkanisiert werden kann.

Der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk gebildete Komplex soll mit dem festen Kautschuk in einem Verhältnis von 1 bis 100 Gewichtsteilen (des erstgenannten Produkts) pro 100 Gewichtsteile (des letztgenannten Produkts) komponentiert werden. Beträgt der Anteil des Komplexes weniger als 1 Gewichtsprozent, so ruft das schichtförmige Silicat nur eine geringe Verstärkungswirkung auf die den festen und den flüssigen Kautschuk enthaltende Kautschukphase hervor. Bei einer Menge von mehr als 100 Gewichtsteilen ist der Anteil des flüssigen Kautschuks in der Kautschukphase so hoch, daß er die typischen Eigenschaften (Ölbeständigkeit und Wärmebeständigkeit) des festen Kautschuks beeinträchtigt.

Der Kautschukmasse kann je nach Bedarf Ruß einverleibt werden, um die Verstärkungswirkung durch das schichtförmige Silicat zu erhöhen. Beispiele für Ruß sind SAF (N110), ISAF (N220), HAF (N330), FEF (N550), GPF (N660) und SRF (N770) (ASTM-Bezeichnungen in Klammern). Ruß soll in Mengen von 0 bis 100 Gewichtsteilen und vorzugsweise 0 bis 70 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks zugesetzt werden. Bei einer Menge über 100 Gewichtsteilen weist die gebildete Kautschukmasse eine derart hohe Viskosität auf, daß die Verbesserung der Verarbeitbarkeit (Viskositätssenkung) durch den Komplex weniger stark ausgeprägt ist.

Der Anteil des schichtförmigen Silicats im Komplex soll vorzugsweise 20 bis 1000 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des flüssigen Kautschuks betragen. Bei einem Anteil von weniger als 20 Gewichtsteilen ruft das schichtförmige Silicat nur eine geringfügige Verstärkungswirkung auf die Kautschukkomponente beim Vermischen mit dem festen Kautschuk hervor. Bei einem Anteil von mehr als 1000 Gewichtsteilen verbleibt ein großer Teil des schichtförmigen Silicats ohne Bindung mit dem flüssigen Kautschuk und das schichtförmige Silicat wird aufgrund von Koagulation nicht gleichmäßig dispergiert.

Die Kautschukmasse ist dadurch charakterisiert, daß der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung gebracht ist. Mit anderen Worten, die flüssige Kautschukkomponente im Komplex weist eine gute Mischbarkeit mit dem festen Kautschuk auf. Die Molekülketten sind untereinander mischbar, wobei die Größe im Bereich von 10 nm oder darunter liegt. Somit wird eine gleichmäßige Kautschukphase gebildet.

Der feste Kautschuk umfaßt natürlichen Kautschuk, synthetischen Kautschuk, thermoplastische Elastomere und Gemische davon. Beispiele für synthetischen Kautschuk sind Isoprenkautschuk, Chloroprenkautschuk, Styrolkautschuk, Nitrilkautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk, Butadienkautschuk, Butylkautschuk, Epichlorhydrinkautschuk, Acrylkautschuk, Urethankautschuk, Fluorkautschuk, Siliconkautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, Hypalon und chloriertes Polyethylen. Beispiele für thermoplastische Elastomere sind 1,2-Polybutadien, Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate und Styrol-Isopren-Blockcopolymerisate. Sie können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden. Ein Dienkautschuk wird für die verbesserte Covulkanisation mit dem flüssigen Kautschuk in der Kautschukmasse bevorzugt.

Der Kautschukmasse können neben Ruß auch ein Säureakzeptor und Antioxidationsmittel sowie weitere

üblicherweise verwendete Additive j nach Bedarf einverleibt werden. Diese Kautschukmasse kann mit Schwefel, Peroxid und dergl., die für festen Kautschuk gebräuchliche Vulkanisationsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger darstellen, vulkanisiert werden. Ferner kann die Vulkanisation unter Verwendung beliebiger Vulkanisationsverformungsvorrichtungen durchgeführt werden.

Wie vorstehend erwähnt, ist das erfindungsgemäße Verbundmaterial aus einem Harz und einem schichtförmigen Silicat als schichtförmigem Tonmineral, das in Molekülform im Harz dispergiert ist, zusammengesetzt. Das Harz weist aufgrund einer starken Wechselwirkung (z. B. einer ionischen Bindung) zwischen dem Harz und den Silicatschichten eine vernetzte Struktur auf. Mit anderen Worten, die einzelnen Schichten des Silicats sind durch eine Kraft, die höher als die Bindungsfestigkeit (z. B. van der Waalssche Kräfte und elektrostatische Anziehungskräfte) zwischen den Schichten ist, voneinander getrennt. Außerdem besteht eine Verbindung zwischen den negativen Ladungen des Silicats zu den positiven Ladungen (Oniumionen) im Harz durch ionische Bindung.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial wird gemäß dem nachstehend erläuterten Verfahren hergestellt. Zunächst wird ein schichtförmiges Tonmineral mit einer Austauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalenten pro 100 g in einer Ionenaustauschstufe dem Ionenaustausch mit einem Oniumsalz unterworfen. In dieser Stufe werden die austauschbaren anorganischen Ionen im Silicatmineral mit den organischen Oniumionen ausgetauscht.

Die Ionenaustauschstufe kann erreicht werden, indem man ein Silicatmineral und ein Oniumsalz gleichmäßig in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem Lösungsmittel unter Verwendung eines Mischers vermischt. Das durch die Mischstufe erhaltene Gemisch kann direkt als solches (mit einem Gehalt an Wasser oder dem Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel) in der nachfolgenden Stufe eingesetzt werden oder es kann von dem Wasser oder dem Gemisch aus Wasser und dem Lösungsmittel befreit werden, indem man filtriert, anschließend mehrmals mit reinem Wasser wäscht, um nicht-umgesetztes Oniumsalz zu entfernen, und schließlich gefriertrocknet.

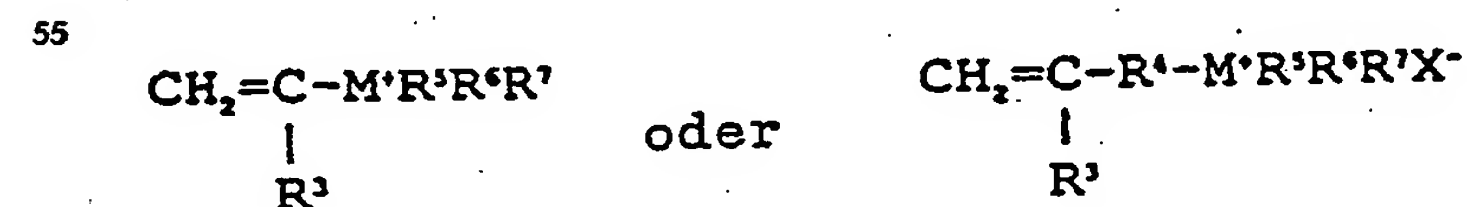
Das Silicatmineral weist eine Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g auf. Mit anderen Worten, es besitzt eine große Kontaktfläche für das umzusetzende Monomer. Beispiele für Silicatminerale sind Smektittonminerale (wie Montmorillonit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Hectorit und Stevensit), sowie Vermiculit und Halloysit. Es kann sich entweder um natürliche oder um synthetische Mineralien handeln. Das Silicatmineral muß, wie bereits erwähnt, eine Ionenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g aufweisen. Bei einer über der Obergrenze liegenden Kapazität liefert das Silicatmineral aufgrund einer übermäßig starken Zwischenschicht-Bindungskraft nicht das gewünschte Verbundmaterial. Bei einer unterhalb der Untergrenze liegenden Kapazität liefert das Tonmineral aufgrund eines unzureichenden Ionenaustausches mit den organischen Oniumionen nicht das gewünschte Verbundmaterial. Vorzugsweise wird das Silicatmineral vorher zu Teilchen der gewünschten Form und Größe mittels eines Mischers, einer Kugelmühle, einer Vibrationsmühle, einer Stiftmühle, einer Strahlmühle oder dergl. zerkleinert.

Die Oniumionen erweitern den Zwischenschichtabstand des Silicatminerals durch Ionenaustausch mit anorganischen Ionen im Tonmineral. Sie gestatten es auch, daß das Silicatmineral ein Polymer in den Zwischenschichttraum aufnimmt und die Schichten des Silicatminerals und des Polymeren miteinander durch ionische Bindung verbindet. Das Oniumsalz weist vorzugsweise Molekülgerüste auf, die den Polymerisationsinitiator für das Harz, die Grundbestandteile für das Harz oder das Härtungsmittel zur Vernetzung oder Härtung des Harzes darstellen.

Beispiele für Oniumsalze sind Ammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Sie werden allein oder in Kombination untereinander verwendet. Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, die den Polymerisationsinitiator darstellen, sind solche mit Carboxylgruppen, Aminogruppen oder Isocyanatgruppen. Bevorzugt sind Ammonium-12-aminododecanoat, Ammonium-14-aminotetradecanoat und Ammonium-16-aminohexadecanoat.

Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, das die Grundbausteine für das Harz darstellt, sind Oniumsalze mit einer Phenolgruppe (für Phenolharze mit einer Epoxygruppe (für Epoxyharze) und mit einer Polybutadiengruppe (für Acrylnitril-Butadien-Kautschuk).

Beispiele für Oniumsalze mit einem Molekülgerüst, das ein Härtungsmittel darstellt, sind solche mit Aryl-, Allyl- oder Aminogruppen. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Hexamethylentetramin, Diamine und Ammoniumsalze mit einem Säureanhydridderivat im Molekül. Handelt es sich beim Harz um eine Polymermasse auf Vinylbasis, ist es wünschenswert, ein Oniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe der nachstehend angegebenen Formeln zu verwenden:



wobei  $\text{R}^3$  ein Wasserstoffatom, einen Alkyl-, Aryl- oder Allylrest bedeutet,  $\text{R}^4$  einen Alkylrest, z. B. einen Methylen- oder Äthylenrest, oder einen Arylrest, z. B. einen Phenylrest bedeutet, wobei ggf. in der Hauptkette oder der Nebenkette eine Carbonylgruppe, Carboxylgruppe oder Thiocarbonylgruppe vorhanden sein kann,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Alkylreste, Arylreste oder Allylreste mit ggf. vorhandenen Substituentengruppen, die gleich oder verschieden sein können, und M die Bedeutung N, S, P oder





hat.

Die vorerwähnten Oniumsalze werden allein oder in Kombination untereinander verwendet.

In der nächsten Stufe (Mischstufe) wird das Silicatmineral, das der vorhergehenden Ionenaustauschstufe unterzogen worden ist, mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes vermischt. Beim Monomeren und/oder Oligomeren handelt es sich um ein Rohmaterial, aus dem bei der Polymerisation ein Harz entsteht. Es stellt ein Grundmaterial für das Verbundmaterial dar.

Wenn es sich beim Harz um eine Polymermasse auf Vinylbasis handelt, ist das Monomer Ethylen, Propylen oder ein ähnliches Produkt mit einer Vinylgruppe. Beispiele für derartige Monomere sind Ethylen, Propylen, Butadien, Isopren, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Acrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Ethylacrylamid, n-Propylacrylamid, Isopropylacrylamid, Acrylnitril, Vinylalkohol, Norbornadien, N-Vinylcarbazol, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, 1-Buten, Isobuten, Vinylidencyanid, 4-Methylpenten-1, Vinylacetat, Vinylisobutylether, Methylvinylketon, Phenylvinylketon, Methylvinylether, Phenylvinylether, Phenylvinylsulfid und Acrolein. Diese Monomere können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Das Vermischen des Tonmineral mit dem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes wird auf mechanischem Wege mittels eines automatischen Mischers oder einer Vibrationsmühle durchgeführt. Bei der Mischstufe wird ein Gemisch erhalten, das aus dem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes und dem darin dispergierten vorerwähnten Tonmineral besteht.

Handelt es sich beim vorerwähnten Harz nicht um Kautschuk, so wird das in der vorangehenden Mischstufe erhaltene Gemisch der anschließenden Stufe (Polymerisationsstufe) unterzogen, in der das Monomere und/oder Oligomere eines Harzes im Gemisch polymerisiert wird. Durch die Polymerisation erhält man das gewünschte Verbundmaterial. Handelt es sich beim vorerwähnten Harz um Kautschuk, so wird das in der vorangehenden Mischstufe erhaltene Gemisch der anschließenden Stufe (Knetstufe) unterworfen, in der das Gemisch mit festem Kautschuk unter Bildung des gewünschten Verbundmaterials verknetet wird.

Die Polymerisation in der Polymerisationsstufe kann mit dem Gemisch direkt oder nach Dispergieren des Gemisches in einem polaren Lösungsmittel durchgeführt werden. Beispiele für derartige polare Lösungsmittel sind Wasser, Ether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Glycerin, Toluol, Anilin, Benzol, Chloroform, N,N'-Dimethylformamid, Phenol, Tetrahydrofuran, Aceton, Propylencarbonat, Essigsäure, Methanol, Ethanol, Propanol, Methylethylketon, Pyridin, Benzonitril, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Nitrobenzol und Nitromethan. Sie können allein oder in Kombination untereinander verwendet werden.

Die Polymerisation kann durchgeführt werden, indem man das Gemisch mit einem Polymerisationsinitiator versetzt oder das Gemisch mit Wärme oder Licht bestrahlt. Bei der Polymerisation kann es sich um eine radikalische Polymerisation, kationische Polymerisation, anionische Polymerisation, Koordinationspolymerisation oder Polykondensation handeln. Ein geeigneter Initiator wird je nach dem angewandten Polymerisationstyp eingesetzt.

Das Verkneten in der Knetstufe kann unter Verwendung eines Kneters oder einer Walze unter Erwärmen durchgeführt werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Polymerisat mit Hilfe eines organischen Oniumsalzes, das vorher an die Schichten eines zum Kationenaustausch fähigen schichtförmigen Silicatminerals gebunden worden ist, gebildet, wobei das Oniumsalz zu einem Molekül wird, das als Polymerisationsinitiator, als Polymerbaustein oder als Härter unter Vernetzung oder Härtung eines Polymeren dient. Somit verläuft der Polymerisationsbeginn, das terminale Polymerwachstum und die Vernetzung in den Schichtzwischenräumen des schichtförmigen Silicatminerals, wobei der Zwischenschichtabstand erweitert wird, was dazu führt, daß die Schichten des Silicatminerals an das Polymer gebunden werden und man das gewünschte Verbundmaterial erhält, das aus dem Polymeren und dem darin gleichmäßig dispergierten Silicatmineral besteht.

Das Verbundmaterial, das aus einem Komplex und festem Kautschuk zusammengesetzt ist, wobei der Komplex aus flüssigem Kautschuk mit einer positiv geladenen Gruppe und einem darin dispergierten schichtförmigen Silicat besteht, und eine solche Struktur aufweist, daß der flüssige Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk mischbar ist, läßt sich herstellen, indem man einen Komplex aus einem schichtförmigen Silicat und flüssigem Kautschuk bildet und anschließend den flüssigen Kautschuk im Komplex im festen Kautschuk in Lösung bringt.

Der aus einem schichtförmigen Silicat und flüssigem Kautschuk gebildete Komplex kann auf folgende Weise hergestellt werden. Zunächst wird ein Silicatmineral bei dem es sich um ein schichtförmiges Silicat handelt, gleichmäßig in Wasser in einer Konzentration von weniger als 5 Gewichtsprozent dispergiert. Getrennt davon wird flüssiger Kautschuk mit einer positiv geladenen endständigen Gruppe in einem mit Wasser mischbaren polaren Lösungsmittel oder in einem Gemisch aus Wasser und dem polaren Lösungsmittel in einer Konzentration von weniger als 20 Gewichtsprozent dispergiert. Die Dispersionen werden unter heftigem Rühren unter Bildung einer homogenen Lösung vermischt. Das Mischungsverhältnis des schichtförmigen Silicats zum flüssigen Kautschuk soll vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 5, bezogen auf Trockenbasis, betragen. Der Komplex, der aus dem schichtförmigen Silicat und dem flüssigen Kautschuk besteht und im wasserhaltigen Lösungsmittelgemisch dispergiert ist, wird durch Vakuumfiltration oder Druckfiltration gewonnen, anschließend einer Vortrocknung bei 50 bis 100°C und schließlich einer Trocknung unter Vakuum bei 80 bis 150°C unterzogen.



Die Auflösung des flüssigen Kautschuks des Komplexes im festen Kautschuk kann erreicht werden, indem man den Komplex mit dem f-ten Kautschuk vermischt. Während des Mischens werden Ruß oder andere Additive zugesetzt. Somit erhält man das gewünschte Verbundmaterial, das als Harzbasis Kautschuk enthält.

Das auf die vorstehende Weise erhaltene Verbundmaterial kann direkt durch Spritzgießen oder Formpressen unter Erwärmen verformt oder mit einem anderen Polymeren in einem vorbestimmten Verhältnis vermischt werden. Es ist auch möglich, verformte Produkte herzustellen, indem man die vorerwähnte Polymerisationsreaktion in einer Form durchführt.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial erweist sich in bezug auf mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit als überlegen. Der Mechanismus, aufgrund dessen ein derartiges günstiges Verhalten erzielt wird, ist nicht vollkommen klar, es lassen sich jedoch folgende Überlegungen anstellen: Besonders charakteristisch für das erfindungsgemäße Verbundmaterial ist die Tatsache, daß die Molekülketten des Harzes über ionische Bindungen mit dem schichtförmigen Tonmineral vernetzt sind. Diese vernetzte Struktur macht das Verbundmaterial beständig gegen thermische und mechanische Deformation. Dies ist der Grund, warum das Verbundmaterial sich in bezug auf seine mechanische Festigkeit (z. B. Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul) und seine Wärmebeständigkeit (z. B. Erweichungspunkt und Festigkeit bei hohen Temperaturen) als überlegen erweist. Ferner enthält das Verbundmaterial die gleichmäßig dispergierte schichtförmige anorganische Substanz. Dies verleiht dem Verbundmaterial eine erhöhte Formbeständigkeit, Abriebfestigkeit, Oberflächengleitfähigkeit und Wasserfestigkeit. Das schichtförmige Silicat ist so dispergiert, daß die einzelnen dispergierten Schichten eine Dicke von 1,0 nm (10 Å) aufweisen, was in der Größenordnung der Molekülgröße liegt, und fest mit den Ketten der organischen Moleküle verbunden sind. Aus diesem Grund ist das Verbundmaterial trotz des vergleichbar großen Füllstoffanteils im Gegensatz zu herkömmlichen, mit einer anorganischen Substanz gefüllten Verbundmaterialien nicht spröde.

Die vorerwähnte besondere Struktur, die durch ionische Bindungen zwischen den Polymerketten und dem schichtförmigen Silicat zustande kommt, verstärkt die Verfilzung der Polymerketten im Hochtemperaturbereich. Dies ist der Grund für den hohen Elastizitätsmodul im kautschukartigen Zustand.

Die zwischen den Schichten des Silicats befindlichen Polymerketten werden gegen Wärmeübertragung und eine Ausbreitung von Rissen aufgrund einer Abschirmung durch die Silicatschicht geschützt. Daher ist das Verbundmaterial vorübergehend gegen plötzlich auftretende beträchtliche Wärmeeinwirkungen und Belastungen beständig.

Aufgrund der verbesserten mechanischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen findet das erfindungsgemäße Verbundmaterial Anwendung für Kraftfahrzeug- und Flugzeugteile und als Baumaterial. Ferner ist es aufgrund der verbesserten Schmelzviskosität und Lösungsviskosität als Verdickungsmittel, Anstrichdispersionmittel und Schmiermittel geeignet.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial zeichnet sich durch überlegene Wasserfestigkeit und chemische Beständigkeit aus.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das erfindungsgemäße Verbundmaterial mit verbesserter Verstärkungswirkung durch die Ionenaustauschstufe, Mischstufe und Polymerisationsstufe oder Knetstufe herstellen. Beim Herstellungsverfahren ist keine Nachbehandlung, z. B. Erwärmen und Schmelzen, zur Erhöhung der Festigkeit nach der Polymerisation oder nach dem Verkneten erforderlich. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit und den Wirkungsgrad des Verfahrens.

Das erfindungsgemäß erhaltene Verbundmaterial zeichnet sich durch überlegene mechanische Festigkeit und Wärmebeständigkeit aus.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht nur möglich, auf wirtschaftliche Weise und unter hohem Wirkungsgrad ein Verbundmaterial mit überlegenen Eigenschaften herzustellen, sondern es gelingt auch, einige Stufen, die bei der Herstellung herkömmlicher Verbundmaterialien zur Anwendung kommen, zu eliminieren. Mit anderen Worten, es ist möglich, die Stufen der Oberflächenbehandlung und des Mischens der Mineralien zu eliminieren, da diese Maßnahmen in der Polymerisationsstufe oder in der Knetstufe durchgeführt werden können. Ferner ist es möglich, die Stufen der Zerkleinerung und des Mischens des Tonminerals zu vereinfachen, da die Schichten des Tonminerals unter Mitwirkung einer chemischen Reaktion dispergiert werden. Dadurch entfällt die Möglichkeit, daß das Längenverhältnis des Tonminerals abnimmt. Nicht nur das fertige Verbundmaterial, sondern auch das aus dem Silicatmineral und dem Monomeren und/oder dem Oligomeren eines Harzes zusammengesetzte Zwischenprodukt sind lager- oder transportfähig, da das Tonmineral das Monomer und/oder Oligomer sowie das Polymer nicht beeinträchtigt und eine überlegene Lagerstabilität aufweist.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

55

#### Beispiel 1

Für den Ionenaustausch wird ein Tonmineral (Kunipia F (Handelsname), hochreines Montmorillonit vom Na-Typ mit einer Schichtdicke von 0,96 nm (9,6 Å), Produkt der Kunimine Kogyo Co., Ltd.) in Wasser mit einem Ammoniumsalz mit terminalen Vinylgruppen der nachstehend angegebenen Formel vermischt:



65

5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterworfenen Tonminerals werden in N,N'-Dimethylformamid

dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat (MMA) (als Monomer einer Polymermasse auf Vinylbasis), 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat (als radikalischer Polymerisationsinitiator) und 10 Gewichtsteilen Wasser versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Die gebildete viskose Flüssigkeit wird soweit als möglich von Dimethylformamid befreit und zur erneuten Fällung vom Polymethylmethacrylat tropfenweis zu Methanol gegeben.

Das erhaltene Produkt erweist sich bei der IR-, NMR- und Elementaranalyse als ein Verbundmaterial, das aus Polymethylmethacrylat und 5,7 Prozent darin dispergiertem Montmorillonit besteht. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind. Ferner wird für das Polymere durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ein Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von  $9,15 \times 10^4$  und ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) von  $3,80 \times 10^5$  gefunden. Das Verbundmaterial besitzt eine Schmelzviskosität von 2300 Pa·s (bei 220°C und einer Schergeschwindigkeit von  $370 \text{ s}^{-1}$ ). Das Verbundmaterial eignet sich zum Spritzgießen. Das verformte Produkt behält seine Form im Temperaturbereich von der Glasumwandlungstemperatur ( $T_g$ ) bis 250°C. Das verformte Produkt ergibt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,68 GPa (0°C).

#### Vergleichsbeispiel 1

Polymethylmethacrylat wird gemäß Beispiel 1 durch Polymerisation von Methylmethacrylat gebildet, mit der Abänderung, daß kein Silicatmineral verwendet wird. Das erhaltene Polymer ergibt bei der Gelpermeationschromatographie ein Molekulargewicht  $M_n = 3,11 \times 10^4$  und  $M_w = 7,74 \times 10^4$ . Ferner besitzt das Polymer eine Schmelzviskosität von 340 Pa·s (bei 220°C und einer Schergeschwindigkeit von  $370 \text{ s}^{-1}$ ). Beim Spritzgießen ergibt das Polymer ein verformtes Produkt, das bei 150°C zu einer viskosen Flüssigkeit wird. Das verformte Produkt ergibt bei gemäß Beispiel 1 durchgeführten viskoelastischen Tests ein Modul von 4,57 GPa.

#### Vergleichsbeispiel 2

5 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ (gleiches Produkt wie in Beispiel 1) werden in Wasser dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 0,5 Gewichtsteilen Kaliumpersulfat versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Stunden unter Rühren auf 60°C erwärmt. Beim gebildeten Produkt handelt es sich um ein reines Gemisch, in dem das Methylmethacrylat nicht umgesetzt ist.

#### Vergleichsbeispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wird ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß das Oniumsalz durch eine Verbindung der Formel  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  ersetzt wird.

Das erhaltene Verbundmaterial zeigt ein Molekulargewicht  $M_n = 1,21 \times 10^4$  und  $M_w = 7,68 \times 10^4$ . Das aus dem Verbundmaterial hergestellte verformte Produkt zeigt ein Modul von 4,48 GPa.

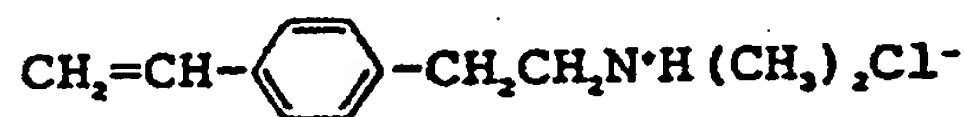
#### Beispiel 2

Gemäß Beispiel 1 wird ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß das Monomer durch Isopren ersetzt wird.

Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Polyisopren und 5,6 Prozent an darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie durch IR-, NMR- und Elementaranalyse festgestellt wird. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten des Montmorillonits gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind.

#### Beispiel 3

Ein Verbundmaterial wird gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Abänderung, daß das Monomer durch Styrol und das Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe durch eine Verbindung der nachstehend angegebenen Formel ersetzt wird:

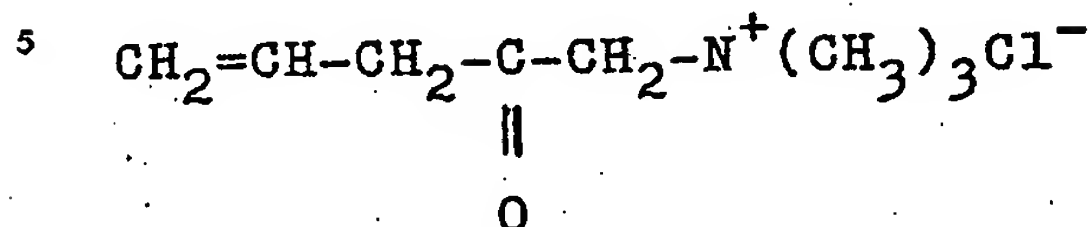


Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Polystyrol und 5,3 Prozent an darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie sich durch IR-, NMR- und Elementaranalyse ergibt. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials ergibt keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die einzelnen Schichten von Montmorillonit gleichmäßig im Polymeren dispergiert sind. Das durch Spritzgießen des Verbundmaterials erhaltene verformte Produkt zeigt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,3 GPa.

#### Beispiel 4

Der Ionenaustauschvorgang für Montmorillonit wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung,

daß das Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe durch ein Produkt der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel ersetzt wird:



5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterworfenen Montmorillonits werden in Ethylchlorid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen  $\alpha$ -Methylstyrol (als Monomer) versetzt und anschließend auf  $-130^\circ\text{C}$  gekühlt. Die gekühlte Dispersion wird mit einer Lösung von 0,5 Gewichtsteilen wasserfreiem Aluminiumchlorid (als kationischer Polymerisationsinitiator) in 50 Gewichtsteilen Ethylchlorid versetzt und anschließend 1 Stunde gerührt. Man erhält ein Verbundmaterial.

Das erhaltene Verbundmaterial ist aus Poly- $\alpha$ -methylstyrol und 5,1 Gewichtsprozent darin dispergiertem Montmorillonit zusammengesetzt, wie sich durch IR-, NMR- und Elementaranalyse ergibt. Das aus dem Verbundmaterial erhaltene verformte Produkt zeigt bei viskoelastischen Tests ein Modul von 5,0 GPa.

#### Beispiel 5

Das Ionenaustauschverfahren wird gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Abänderung, daß Saponit (mit einer Schichtdicke von 1,00 nm (10,0 Å) als Silicatmineral verwendet wird und das Ammoniumsalz mit einer terminalen Vinylgruppe durch das Salz der nachstehend angegebenen Formel ersetzt wird:



5 Gewichtsteile dem Ionenaustausch unterzogenes Saponit werden in Dimethylformamid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Acrylnitril (als Monomer) versetzt und anschließend auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Die gekühlte Dispersion wird mit 20 Gewichtsteilen gesättigter Lösung von wasserfreiem Natriumcyanid (als anionischer Polymerisationsinitiator) in Dimethylformamid versetzt und anschließend 1 Stunde gerührt. Man erhält ein Verbundmaterial.

Das gebildete Verbundmaterial besteht aus Polyacrylnitril und 5,3 Prozent darin dispergiertem Saponit, wie durch IR-, NMR- und Elementaranalyse festgestellt wird.

#### Beispiel 6

Für den Ionenaustausch wird ein Silicatmineral (Kunipia F (Handelsname), Kunimine Kogyo Co., Ltd.) in Wasser mit einem Oniumsalz der nachstehend angegebenen Formel vermischt:



5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterzogenen Silicatminerals werden in N,N'-Dimethylformamid dispergiert. Die Dispersion wird mit 100 Gewichtsteilen Epikote 828 (Handelsname) (Epoxyharz mit einem Molekulargewicht von 380, Shell Chemical Co., Ltd.) als Oligomer eines hitzehärtenden Harzes versetzt. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden unter Rühren auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Das gebildete Produkt wird von N,N'-Dimethylformamid befreit. Beim Trocknen erhält man ein aus einem Epoxyharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial.

Durch IR-, NMR- und Elementaranalyse wird festgestellt, daß das Verbundmaterial aus Epoxyharz und 5,3 Prozent darin dispergiertem Montmorillonit besteht. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Verbundmaterials zeigt, daß der d-Wert (001) von Montmorillonit von 0,96 nm (9,6 Å) auf 5,0 nm (50 Å) angestiegen ist. Dies läßt darauf schließen, daß die Schichten des Tonminerals im Epoxyharz dispergiert sind.

100 Gewichtsteile dieses Verbundmaterials werden mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon vermischt. Das Gemisch wird bei  $200^\circ\text{C}$  zu einem plattenförmigen Produkt verpreßt. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt sich, daß das verformte Produkt keinen Peak aufweist, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten vollkommen gleichmäßig dispergiert sind. Dies wird auch durch Betrachtung mit einem Transmissionselektronenmikroskop bestätigt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von  $207^\circ\text{C}$  und eine Izod-Schlagzähigkeit von 1,08 J/m auf.

Für Vergleichszwecke werden 100 Gewichtsteile Epikote 828 (Handelsname) gründlich mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon vermischt. Das erhaltene Gemisch wird bei  $200^\circ\text{C}$  verpreßt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von  $193^\circ\text{C}$  und eine Izod-Schlagzähigkeit von 0,91 J/m auf.

#### Beispiel 7

Ein Verbundmaterial wird aus 5 Gewichtsteilen Montmorillonit, das gemäß Beispiel 6 dem Ionenaustausch unterzogen worden ist, 70 Gewichtsteilen Epichlorhydrin (als Monomer eines hitzehärtenden Harzes), 30 Gewichtsteilen Bisphenol A und 30 Gewichtsteil n 40-prozentiger wäßriger NaOH-Lösung hergestellt. Die Komponenten werden 3 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  gerührt. Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie zeigt das Verbundma-



terial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Verbundmaterial dispergiert sind.

100 Gewichtsteile des Verbundmaterials werden mit 30 Gewichtsteilen Diaminodiphenylsulfon gemäß Beispiel 6 vermischt. Das erhaltene Gemisch wird bei 200°C verformt. Das verformte Produkt weist eine Formbeständigkeit von 208°C und eine Izod-Schlagzähigkeit von 1,08 J/m auf.

5

#### Beispiel 8

Zum Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen Hydrochlorid von 4-Dimethylamino-1-butanol der Formel

10



in Wasser vermischt. 5 Gewichtsteile des dem Ionenaustausch unterzogenen Montmorillonits werden mit 35 Gewichtsteilen 1,4-Butandiol und 70 Gewichtsteilen Toluol-2,4-diisocyanat bei 60°C in Toluol vermischt. Die Reaktion wird durch 0,5 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat beschleunigt. Nach 3-stündiger Umsetzung wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser getropft. Man erhält ein Verbundmaterial aus Polyurethan und Montmorillonit.

15

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt das Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Polyurethan dispergiert sind.

20

#### Beispiel 9

Für den Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen 4-Aminostyrol-hydrochlorid in Wasser vermischt. In einem getrennten Reaktionsgefäß werden 60 Gewichtsteile Maleinsäureanhydrid mit 40 Gewichtsteilen Ethylenglykol vermischt. Anschließend wird 30 Minuten bei 80°C gerührt. Die Umsetzung wird 2 Stunden bei 190°C durchgeführt. Nach Kühlen auf 100°C werden 100 Gewichtsteile des Gemisches mit 5 Gewichtsteilen Montmorillonit, das dem Ionenaustausch unterzogen worden ist, und mit 25 Gewichtsteilen Styrol vermischt. Anschließend wird gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit 1 Gewichtsteil Benzoylperoxid vermischt. Nach Rühren erhält man ein verformtes Produkt. Nach 2-stündigem Stehenlassen erhält man ein hartes, zähes Verbundmaterial.

25

30

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie zeigt das Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten im Polyesterharz gleichmäßig dispergiert sind. Das Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 187°C und eine Rockwell-Härte von 115 auf.

35

#### Beispiel 10

Für den Ionenaustausch werden 100 Gewichtsteile Montmorillonit vom Na-Typ mit 20 Gewichtsteilen 4-Aminophenol-hydrochlorid in Wasser vermischt. 5 Gewichtsteile Montmorillonit, die dem Ionenaustausch unterzogen worden sind, werden mit 60 Gewichtsteilen Phenol, 40 Gewichtsteilen 37-prozentiger wäßriger Formaldehydlösung und 1 Gewichtsteil Oxalsäuredihydrat versetzt. Sodann wird gerührt und 1 Stunde unter Rückfluß erwärmt. Man erhält ein aus Novolakharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial. Dieses Verbundmaterial wird mit 10 Gewichtsteilen Hexamethylenetetramin, 2 Gewichtsteilen Magnesiumoxid und 1 Gewichtsteil Magnesiumstearat versetzt und anschließend gleichmäßig vermischt. Das erhaltene Gemisch wird 5 Minuten bei 160°C verpreßt. Man erhält ein aus Phenolharz und Montmorillonit bestehendes Verbundmaterial. Dieses Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 210°C und ein Zugfestigkeitsmodul von 7,2 kg/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur auf.

40

45

Für Vergleichszwecke wird auf die vorstehend beschriebene Weise ein Verbundmaterial hergestellt, mit der Abänderung, daß Montmorillonit vom Na-Typ, der keinem Ionenaustausch unterzogen worden ist, verwendet wird. Das erhaltene Verbundmaterial weist eine Formbeständigkeit von 205°C und ein Zugfestigkeitsmodul von 6,5 kg/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur auf.

50

#### Beispiel 11

In ein Polymerisationsgefäß werden 82,8 g Dimethylterephthalat, 63,0 g Ethylenglykol, 0,05 g Calciumacetat und 0,012 g Antimontrioxid gegeben. Das Reaktionssystem wird mit 25,0 g 12-Montmorillonit mit einem Gehalt an 22,3 g Wasser versetzt. Die Reaktanten werden 2 Stunden unter einem Stickstoffstrom bei 197°C gerührt. Sodann werden die Reaktanten 20 Minuten bei 220°C belassen und sodann 1 Stunde bei 280°C miteinander umgesetzt. Während der Umsetzung werden Wasser, Methanol und Ethylenglykol durch Destillation entfernt. Das Reaktionsgefäß wird sodann auf 0,1 mmHg evakuiert. Dieses Vakuum wird beibehalten, bis kein Ethylenglykol mehr abdestilliert.

55

60

Bei der Röntgenbeugungsspektroskopie ergibt das gebildete Verbundmaterial keinen Peak, der der (001)-Ebene von Montmorillonit zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im Verbundmaterial dispergiert sind. Bei der Elementaranalyse ergibt sich, daß das Produkt 6,2 Prozent Montmorillonit enthält.

65

Dieses Verbundmaterial wird durch Extrudieren zu einer 12 µm dicken Folie verformt. Die Folie weist ein Zugfestigkeitsmodul von 94,1 MPa auf. Nach biaxialer Orientierung weist die Folie eine Zugfestigkeit von 275 MPa auf.

Zu Vergleichszwecken wird ein handelsüblicher Polyester zu einer Folie der gleichen Abmessungen verformt. Diese Folie weist eine Zugfestigkeit von 64,0 MPa und nach biaxialer Orientierung eine Zugfestigkeit von 220 MPa auf.

### Beispiel 12

In diesem und den folgenden Beispielen 13 bis 15 werden Verbundmaterialien unter Verwendung von Kautschuk als Harz hergestellt. Die physikalischen Eigenschaften werden gemäß den nachstehend angegebenen Testverfahren gemessen.

#### (A) Zugtest

Angegeben als Spannung bei 100-prozentiger Dehnung, gemessen gemäß JIS K-6301. Der Hystereseverlust (%) wird aus  $H/W$  erhalten, wobei  $H$  den Verlust der Dehnungsenergie und  $W$  die zugeführte Dehnungsenergie bei wiederholter Deformation in einem Gleichgewichtszustand unter der Bedingung von 50-prozentiger dynamischer Dehnung bedeutet.

#### (B) Dynamischer Viskoelastizitätstest

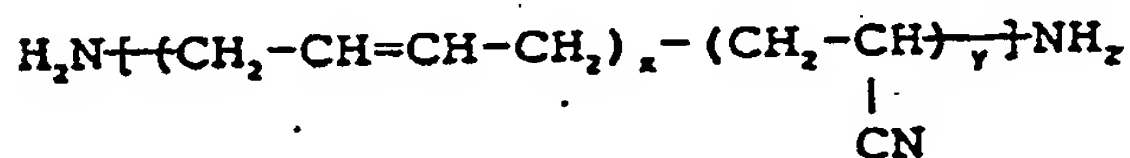
Ein Prüfkörper von 2 mm Dicke, 5 mm Breite und 25 mm Länge wird bei 25 und 100°C auf den Lagermodul ( $E'$ ) und die Peaktemperatur des mechanischen Verlusts ( $\tan\delta$ ) unter Verwendung eines viskoelastischen Spektrometers, Modell VEF-S, Iwamoto Seisakusho Co., Ltd., bei einer Frequenz von 10 Hz und einer dynamischen Dehnung von 0,04 Prozent geprüft.

#### (C) Quelltest

Ein scheibenartiger Prüfkörper von 2 mm Dicke und 19 mm Durchmesser wird in Benzol (Reagentienqualität) getaucht. Die Gleichgewichtsquellung wird nach 72 Stunden gemessen. Die Quellung wird als der reziproke Volumenanteil ( $V_r$ ) des Kautschuks unter Ausschluß von Füllstoff in bezug auf das Lösungsmittel, das in den Kautschuk eingedrungen ist, definiert, d. h. als  $1/V_r$ . Es besteht eine durch die Gleichung  $V_r + V_s = 1$  ausgedrückte Beziehung zwischen dem Volumenanteil des Kautschuks ( $V_r$ ) und dem Volumenanteil des Lösungsmittels ( $V_s$ ).

#### (D) Mooney-Viskositätstest für unvulkanisiertes Verbundmaterial: Durchführung gemäß JIS K-6300

In einem aus 5,5 Liter Dimethylsulfoxid (DMSO) und 5,5 Liter Wasser bestehenden Lösungsmittelgemisch werden 800 g flüssiges Polybutadien (Produkt der Ube Industries, Ltd., Hycar® ATBN 1300  $\times$  16'', Molekulargewicht 3400, Gehalt an Acrylnitril (AN) 16,5 Prozent) der nachstehend angegebenen Formel dispergiert:



$$x = 53, y = 10$$

Die Dispersion wird mit 47,3 ml konzentrierter (35-prozentiger) Salzsäure versetzt. Die Dispersion des flüssigen Polybutadiens wird zu einer Suspension von 385 g Montmorillonit vom Na-Typ, die unter Verwendung eines Propellermischers in 20 Liter Wasser dispergiert ist, gegeben. Beim Montmorillonit vom Na-Typ handelt es sich um Kunipia F (Handelsname), Kunimine Kogyo Co., Ltd., mit einer Silicatschichtdicke von 1,0 nm (10 Å), einer Silicatschichtgröße von 100 nm  $\times$  100 nm (1000 Å  $\times$  1000 Å) einer Schichtoberfläche von 1,00 nm<sup>2</sup> (100 Å<sup>2</sup>) pro negativer Ladung und einer Ionenaustauscherkapazität von 119 Milliäquivalent pro 100 g. Das Reaktionsprodukt wird filtriert und mit einer Filterpresse gewonnen, anschließend einer Vortrocknung bei 80°C und einer Vakuumtrocknung bei 100°C unterworfen. Man erhält einen Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) des Komplexes wird durch Puls-NMR-Spektroskopie gemessen. Es wird eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2s}$ ) von etwa 10  $\mu$ s im Harzzustand (Glaszustand) und eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2L}$ ) von mehr als 1 ms im Kautschukzustand beobachtet, angegeben als molekulare Mobilität des Protons ( $^1\text{H}$ ) im flüssigen Polybutadien. Der Anteil der  $T_{2L}$ -Komponente, der dem Bereich entspricht, in dem die molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist, beträgt etwa 20 Prozent. Dies zeigt, daß eine starke Bindung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien besteht und etwa 20 Prozent der Kautschukmolekülkette in der Nähe der Oberfläche einer Beschränkung unterworfen sind. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Komplexes zeigt, daß die (001)-Ebene von Montmorillonit verschwunden ist und die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im flüssigen Polybutadien dispergiert sind. Ferner wird festgestellt, daß das Montmorillonit im Komplex einen Silicat-Zwischenschichtabstand von mehr als 8,0 nm (80 Å) aufweist.

Der Komplex wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend mit einer Hammermühle (Hosokawa Micron, Fitz Mill) in Teilchen von weniger als 3 mm Durchmesser bei einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 500 g/min zerkleinert. Der zerkleinerte Komplex wird mit festem Kautschuk (Acrylnitril-Butadien-Copolymerisat kautschuk (NBR), mit einem Gehalt an 33 Prozent AN, Nipol 1042 (Handelsname) der Nippon Zeon Co., Ltd.)



gemäß der in Tabelle I angegebenen Formulierung vermischt. Die einzelnen Gemische werden mit 1,5 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichtsteil Dibenzothiazyl-disulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger), 3 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1 Gewichtsteil Stearinsäure versetzt. Das Gemisch wird bei 50°C mit einer 8-Zoll-Walzenmühle geknetet. Auf diese Weise erhält man Kautschukmassen (Proben 1 und 2). Die Menge des in den Proben 1 und 2 als Füllstoff verwendeten Montmorillonits beträgt 5 bzw. 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschukmasse. 5

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend angegebenen Proben C1 bis C4 gemäß den vorstehenden Angaben hergestellt (vgl. Tabelle I).

Probe C1:

Hergestellt aus reinem NBR ohne Komplex. 10

Probe C2:

Der Komplex wird durch ein Gemisch ersetzt, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und flüssigem Butadien im Verhältnis 1 : 2 erhalten worden ist.

Probe C3:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt. 15

Probe C4:

Der Komplex wird durch SRF-Ruß ersetzt.

Bei der Probe C2, die ein bloßes mechanisches Gemisch von Montmorillonit und flüssigem Butadien darstellt, ergibt die Röntgenbeugungsspektroskopie einen kaum variierenden Peak entsprechend der (100)-Ebene von Montmorillonit. Puls-NMR ergibt keine Daten, die dem Bereich des Kautschuks entsprechen, dessen molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist. Dies zeigt, daß nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien vorliegt. Beim mechanischen Gemisch handelt es sich um einen nicht zerkleinerungsfähigen Brei, bei dem das koagulierte Montmorillonit vom flüssigen Polybutadien eingeschlossen ist. Die Menge an Montmorillonit oder Ruß, die in den Proben C1 bis C4 als Füllstoffe zugesetzt sind, betragen 0, 10, 10 bzw. 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse. Die vorerwähnten 6 Proben werden in unvulkanisiertem und durch 15-minütige Preßbehandlung bei 160°C vulkanisiertem Zustand auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht, z. B. werden sie dem Zugtest, dem dynamischen Viskoelastizitätstest, dem Quelltest und dem Mooney-Test unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Aus Tabelle II ergibt sich, daß die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele den Proben der Vergleichsbeispiele in den Zugeigenschaften, den dynamischen Viskoelastizitätseigenschaften und den Quelleigenschaften überlegen sind. Die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele weisen eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die unter dem Wert der aus reinem Kautschuk hergestellten Probe C1 liegt. Dies zeigt, daß die flüssige Kautschukkomponente im festen Kautschuk gelöst ist und die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind. 20 25 30

Es ist auch darauf hinzuweisen, daß die Proben in den erfindungsgemäßen Beispielen den Proben der Vergleichsbeispiele (mit Ausnahme von Probe C2) in bezug auf Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit aufgrund der geringeren Mooney-Viskosität überlegen sind. (Im Fall der Probe C2 wirkt der flüssige Kautschuk, der zu einer Kombination mit Montmorillonit nicht fähig ist, selbst als Weichmacher und verringert die Mooney-Viskosität in erheblichem Umfang. Jedoch zeigt die Probe C2 bezüglich der übrigen Eigenschaften keine Vorteile). 35 40

Tabelle I

| 5  | Bestandteile<br>(Gew.-teile)   | Proben Nr. |    | Vergleichsproben Nr. |     |     |     |
|----|--|------------|----|----------------------|-----|-----|-----|
|    |  | 1          | 2  | C1                   | C2  | C3  | C4  |
| 10 | NBR  | 90         | 80 | 100                  | 100 | 100 | 100 |
| 15 | Komplex aus Mont-<br>morillonit und<br>flüssigem Poly-<br>butadien         | 15         | 30 | -                    | -   | -   | -   |
| 20 | Mechanisches Ge-<br>misch aus Mont-<br>morillonit und                      | -          | -  | -                    | 30  | -   | -   |
| 25 | flüssigem Poly-<br>butadien  |            |    |                      |     |     |     |
| 30 | Montmorillonit   | -          | -  | -                    | -   | 10  | -   |
| 35 | SRF-Russ   | -          | -  | -                    | -   | -   | 20  |
| 40 | Menge an Mont-<br>morillonit oder<br>SRF-Russ pro 100<br>Gewichtsteile der | 5          | 10 | 0                    | 10  | 10  | 20  |
| 45 | Kautschukmasse   |            |    |                      |     |     |     |

50

55

60

65

Tabelle II

| Tests   | Proben Nr. |      | Vergleichsproben Nr. |      |      |      |    |
|---|------------|------|----------------------|------|------|------|----|
|   | 1          | 2    | C1                   | C2   | C3   | C4   |    |
| Spannung bei 100%<br>Dehnung (MPa)                    | 1,5        | 2,1  | 1,0                  | 1,2  | 1,1  | 1,4  | 5  |
| Hysteresever-<br>lust (%)                             | 13         | 17   | 10                   | 12   | 11   | 12   | 10 |
| Lagermodul<br>(MPa), bei 25°C                         | 5,4        | 8,8  | 3,3                  | 4,5  | 4,2  | 5,6  | 15 |
| Lagermodul<br>(MPa), bei 100°C                        | 3,7        | 5,7  | 2,4                  | 2,8  | 3,0  | 3,8  | 20 |
| Peaktemp. des<br>mechanischen<br>Verlusts (°C)        | -13        | -13  | -11                  | -13  | -9   | -11  | 25 |
| Quellung in<br>Benzol                                 | 4,22       | 4,10 | 4,86                 | 4,87 | 4,67 | 4,36 | 30 |
| Mooney-Viskosi-<br>tät (ML <sub>1+4</sub> ,<br>100°C) | 53         | 47   | 57                   | 22   | 58   | 64   | 35 |

## Beispiel 13

Eine Kautschukmasse (Probe 3) wird gemäß Beispiel 12 hergestellt, indem man der Kautschukmasse (Probe 2 von Beispiel 12) SRF-Ruß gemäß der in Tabelle III angegebenen Formulierung einverleibt. Zu Vergleichszwecken wird eine Kautschukmasse (Probe C5) auf die gleiche Weise hergestellt, mit der Abänderung, daß der Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien nicht verwendet wird und SRF-Ruß gemäß der in Tabelle III angegebenen Formulierung zugesetzt wird.

Tabell III

|    |   |                |                       |
|----|---|----------------|-----------------------|
| 5  | Bestandteile Nr.<br>(Gew.-teile)  | Probe Nr.<br>3 | Vergleichsprobe<br>C5 |
| 10 | NBR   | 80             | 100                   |
| 15 | Komplex aus Montmorillo-<br>nit und flüssigem Poly-<br>butadien                             | 30             | -                     |
| 20 | SRF-Russ  | 20             | 40                    |
| 25 | Menge an Montmorillonit<br>oder SRF-Russ pro 100 Ge-<br>wichtsteile der Kau-<br>tschukmasse | 30             | 40                    |
| 30 |   |                |                       |

Die vorerwähnten beiden Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach Vulkanisation durch 15-minütige Preßbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

| Tests  | Probe Nr.<br>3 | Vergleichsproben Nr.<br>C5 |    |
|--|----------------|----------------------------|----|
| Spannung bei 100%<br>Dehnung (MPa)               | 3,6            | 2,1                        | 10 |
| Hystereseverlust (%)                             | 21             | 17                         |    |
| Lagermodul (MPa) bei 25°C                        | 15,1           | 8,9                        | 15 |
| Lagermodul (MPa)<br>bei 100°C                    | 8,4            | 5,5                        | 20 |
| Peaktemp. des mechanischen<br>Verlusts (°C)      | -13            | -11                        | 25 |
| Quellung in Benzol                               | 4,00           | 4,01                       | 30 |
| Mooney-Viskosität<br>(ML <sub>1+4</sub> , 100°C) | 59             | 75                         | 35 |

Aus Tabelle IV geht hervor, daß die erfindungsgemäße Probe der Vergleichsprobe in bezug auf Zugeigen- 40  
schaften, dynamische Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften überlegen ist. Die erfindungsgemä-  
ße Probe weist eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die niedriger ist als beim Vergleichsbeispiel.  
Dies zeigt, daß die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind. Es  
ist auch festzustellen, daß die erfindungsgemäße Probe der Vergleichsprobe in bezug auf Verformbarkeit und 45  
Verarbeitbarkeit überlegen ist, was auf die niedrigere Mooney-Viskosität zurückzuführen ist.

## Beispiel 14

Ein Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien wird gemäß Beispiel 12 unter anschließendem 50  
Zerkleinern hergestellt. Der zerkleinerte Komplex wird in festem Kautschuk (Chloroprenkautschuk (CR),  
Neoprene W (Handelsname), Showa Neoprene Co., Ltd.) gemäß der in Tabelle V angegebenen Formulierung  
hergestellt. Die Gemische werden jeweils mit 2 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichts-  
teil 1,3-Diphenylguanidin und 1 Gewichtsteil Tetramethylthiurammonosulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger),  
5 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1,5 Gewichtsteilen Stearinsäure versetzt. Das 55  
Gemisch wird mit einer 8-Zoll-Walzenmühle bei 50°C geknetet. Man erhält eine Kautschukmasse mit einem  
Gehalt an Vulkanisationsmittel (Probe 4).

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend angegebenen Proben C6 bis C9 auf die vorstehend beschrie-  
bene Weise hergestellt (vgl. Tabelle V).

Probe C6:

Die Herstellung erfolgt ohne den Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. 60

Probe C7:

Der Komplex wird durch ein Gemisch, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und  
flüssigem Polybutadien erhalten worden ist, hergestellt.

Probe C8:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt. 65

Probe C9:

Der Komplex wird durch HRF-Ruß ersetzt.



Tabelle V

| 5  | Bestandteile<br>( Gew.-teile)  | Probe Nr.<br>4 | Vergleichsproben Nr. |    |     |     |
|----|--|----------------|----------------------|----|-----|-----|
|    |  |                | C6                   | C7 | C8  | C9  |
|    | CR   | 80             | 100                  | 80 | 100 | 100 |
| 10 | Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien                      | 30             | -                    | -  | -   | -   |
| 15 | Mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien         | -              | -                    | 30 | -   | -   |
| 20 |  |                |                      |    |     |     |
| 25 | Montmorillonit   | -              | -                    | -  | 10  | -   |
|    | HAF-Russ   | -              | -                    | -  | -   | 40  |
| 30 |  |                |                      |    |     |     |
| 35 | Menge an Montmorillonit oder HAF-Russ pro 100 Gewichtsteile Kautschukmasse | 10             | 0                    | 10 | 10  | 40  |

40

Die vorerwähnten 5 Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach 15-minütiger Vulkanisation durch Preßbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt. Aus Tabelle VI geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Proben den Vergleichsproben in bezug auf Zugeigenschaften, dynamische Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften überlegen sind. Die erfindungsgemäße Probe weist eine niedrige Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf. Dies zeigt, daß die Silicatschichten des Montmorillonits gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind. Es ist auch festzustellen, daß die erfindungsgemäße Probe aufgrund der geringen Mooney-Viskosität in bezug auf die Verarbeitbarkeit überlegen ist.

50

55

60

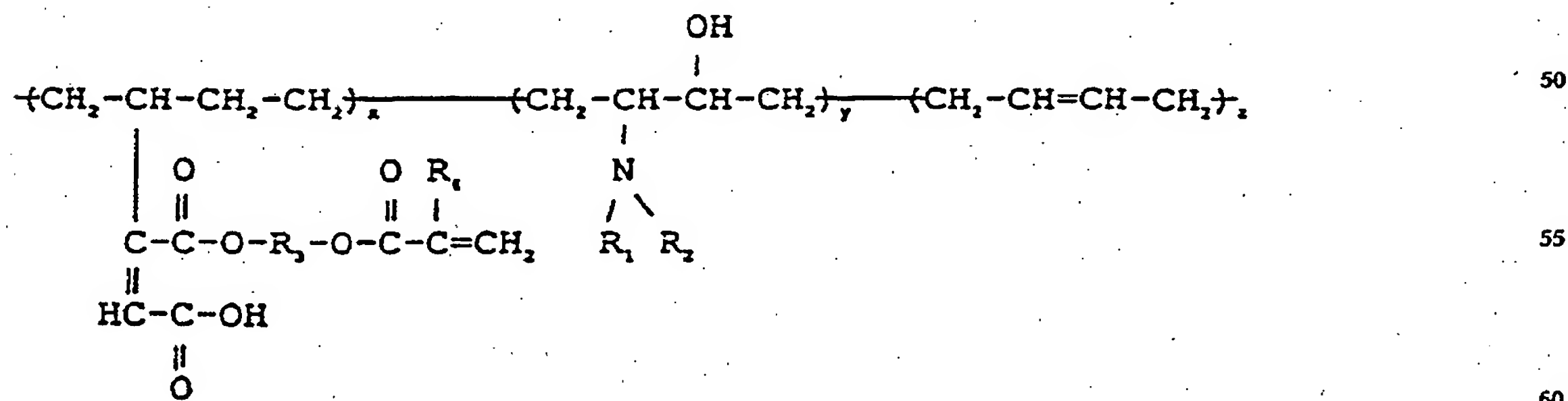
65

Tabelle VI

| Tests  | Proben Nr. | Vergleichsproben Nr. |      |      |      |    |
|--|------------|----------------------|------|------|------|----|
|  | 4          | C6                   | C7   | C8   | C9   |    |
| Spannung bei 100%<br>Dehnung (MPa)               | 4,7        | 2,0                  | 2,2  | 2,0  | 4,6  | 10 |
| Hystereseverlust (%)                             | 28         | 17                   | 18   | 18   | 25   | 15 |
| Lagermodul (MPa),<br>bei 25°C                    | 14,5       | 3,0                  | 3,3  | 3,2  | 14,3 | 20 |
| Lagermodul (MPa),<br>bei 100°C                   | 7,9        | 2,1                  | 2,3  | 2,5  | 7,3  | 25 |
| Peaktemp. des mecha-<br>nischen Verlusts (°C)    | -27        | -25                  | -27  | -24  | -24  | 30 |
| Quellung in Benzol                               | 4,80       | 5,21                 | 5,23 | 5,18 | 4,82 | 35 |
| Mooney-Viskosität<br>(ML <sub>1+4</sub> , 100°C) | 40         | 42                   | 39   | 45   | 51   | 40 |

## Beispiel 15

In 8,0 Liter Wasser werden 520 g flüssiges Polybutadien (Produkt der Japan Petrochemical Co., Ltd., EC-1800-150/100 (Handelsname), Molekulargewicht 1800, Gehalt an Ethylcellosolve 20 Prozent) der folgenden Formel



(worin  $x : y : z = 1 : 1 : 1$ ;  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_4$  bedeuten Alkylreste, Allylreste, Arylreste oder Wasserstoffatome; und  $R_3$  bedeutet einen Alkylrest, Allylrest oder Arylrest) dispergiert.

Die Dispersion wird mit 47,3 ml konzentrierter (35%) Salzsäure versetzt. Die Dispersion des flüssigen Polybutadiens wird zu einer Suspension von 385 g Montmorillonit vom Na-Typ, dispergiert in 20 Liter Wasser unter Verwendung eines Propellermischers, gegeben. Beim Montmorillonit vom Na-Typ handelt es sich um Kunipia F (Handelsname), Kunimine Kogyo Co., Ltd., mit einer Silicatschichtdicke von 1,0 nm (10 Å), einer Silicatschichtgröße von 100 nm × 100 nm (1000 Å × 1000 Å), einer Schichtoberfläche von 1,00 nm<sup>2</sup> (100 Å<sup>2</sup>) pro negativer

Ladung und einer Kationenaustauscherkapazität von 119 Milliäquivalenten pro 100 g.

Das Reaktionsprodukt wird filtriert und mit einer Filterpresse gesammelt. Anschließend wird eine Vortrocknung bei 80°C und eine Vakuumtrocknung bei 100°C durchgeführt. Man erhält einen Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien. Die Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) des Komplexes wird durch Puls-NMR gemessen. Es wird eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2S}$ ) von etwa 10  $\mu$ s im Harzzustand (Glaszustand) und eine  $T_2$ -Komponente ( $T_{2L}$ ) von etwa 1 ms im Kautschukzustand, angegeben als molekulare Mobilität von Protonen ( $^1\text{H}$ ) im flüssigen Polybutadien, beobachtet. Der Anteil der  $T_{2S}$ -Komponente, der dem Bereich entspricht, in dem die molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist, beträgt mehr als 50 Prozent. Dies zeigt, daß eine starke Bindung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien gebildet worden ist und daß mehr als 50 Prozent der Kautschukmolekülkette nahe der Oberfläche eingeschränkt sind. Die Röntgenbeugungsspektroskopie dieses Komplexes zeigt, daß die (001)-Ebene von Montmorillonit verschwunden ist und die Montmorillonit-Schichten gleichmäßig im flüssigen Polybutadien dispergiert sind. Es wird festgestellt, daß das Montmorillonit im Komplex einen Silicat-Zwischenschichtabstand von mehr als 4,3 nm (43 Å) aufweist.

Der Komplex wird mit festem Kautschuk (Acrylnitril-Butadien-Copolymerisatkautschuk (NBR) mit einem Gehalt an 41 Prozent AN, Nipol 1041B (Handelsname), Nippon Zeon Co., Ltd.) gemäß der in Tabelle VII angegebenen Formulierung vermischt. Die Gemische werden jeweils mit 0,5 Gewichtsteilen Schwefel (als Vulkanisationsmittel), 1 Gewichtsteil Cyclohexylbenzothiazolylsulfenamid und 2 Gewichtsteilen Tetramethylthiuramdisulfid (als Vulkanisationsbeschleuniger), 5 Gewichtsteilen Zinkoxid (als Vulkanisationshilfsmittel) und 1 Gewichtsteil Stearinsäure versetzt. Das Gemisch wird mit einer 8 in-Walzenmühle bei 50°C geknetet. Man erhält Kautschukmassen (Proben 5 und 6). Die Menge des in den Proben 5 und 6 als Füllstoff verwendeten Montmorillonits beträgt 5 bzw. 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse.

Zu Vergleichszwecken werden die nachstehend aufgeführten Vergleichsproben C10 bis C13 gemäß den vorstehenden Angaben hergestellt (vgl. Formulierung in Tabelle VII).

Probe C10:

Die Herstellung erfolgt mit reinem NBR ohne Komplex.

Probe C11:

Der Komplex wird durch ein Gemisch ersetzt, das durch einfaches mechanisches Mischen von Montmorillonit und flüssigem Polybutadien im Verhältnis 1 : 1 erhalten worden ist.

Probe C12:

Der Komplex wird durch Montmorillonit allein ersetzt.

Probe C13:

Der Komplex wird durch FEF-Kohlenstoff ersetzt.

Im Fall der Probe C11, bei der es sich um ein bloßes mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien handelt, ergibt die Röntgenbeugungsspektroskopie einen kaum variierenden Peak, entsprechend der (100)-Ebene von Montmorillonit. Puls-NMR ergibt keine Daten, die dem Bereich des Kautschuks entsprechen, dessen molekulare Mobilität stark eingeschränkt ist. Dies zeigt, daß nur eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Montmorillonit und dem flüssigen Polybutadien besteht. Beim mechanischen Gemisch handelt es sich um einen nicht zerkleinerungsfähigen Brei, bei dem koagulierte Montmorillonit von flüssigem Polybutadien eingeschlossen ist. Die Menge an Montmorillonit oder Ruß, die in den Proben C10 bis C13 als Füllstoff verwendet worden ist, beträgt 0, 10, 10 bzw. 20 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukmasse.

Die vorerwähnten 6 Proben werden sowohl in unvulkanisiertem Zustand als auch nach 20-minütiger Vulkanisation durch Preßbehandlung bei 160°C auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt. Aus Tabelle VIII ergibt sich, daß die erfindungsgemäßen Proben den Vergleichsproben in bezug auf die Zugeigenschaften, dynamischen Viskoelastizitätseigenschaften und Quelleigenschaften überlegen sind. Die erfindungsgemäßen Proben weisen eine Peaktemperatur des mechanischen Verlusts auf, die niedriger als bei der aus reinem Kautschuk hergestellten Probe C10 ist. Dies zeigt, daß die flüssige Kautschukkomponente im festen Kautschuk gelöst ist und die Silicatschichten von Montmorillonit gleichmäßig in der Kautschukmasse dispergiert sind.

Es ist auch festzustellen, daß die Proben der erfindungsgemäßen Beispiele den Vergleichsproben (mit Ausnahme von Probe C11) in bezug auf Verformbarkeit und Verarbeitbarkeit überlegen sind, was auf die geringere Mooney-Viskosität zurückzuführen ist. (Im Fall der Probe C11 wirkt der flüssige Kautschuk, der keine Kombination mit Montmorillonit eingehen kann, selbst als Weichmacher, was die Mooney-Viskosität in erheblichem Ausmaß verringert. Jedoch ergeben sich bezüglich der anderen Eigenschaften keine Vorteile).

Tabelle VII

| Bestandteile<br>(Gew.-teile)   | Proben Nr. |    | Vergleichsproben Nr. |     |     |     |    |
|--|------------|----|----------------------|-----|-----|-----|----|
|  | 5          | 6  | C10                  | C11 | C12 | C13 |    |
| NBR  | 95         | 90 | 100                  | 90  | 100 | 100 | 10 |
| Komplex aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien                      | 10         | 20 | -                    | -   | -   | -   | 15 |
| Mechanisches Gemisch aus Montmorillonit und flüssigem Polybutadien         | -          | -  | -                    | 20  | -   | -   | 20 |
| Montmorillonit   | -          | -  | -                    | -   | 10  | -   | 25 |
| FEF-Russ   | -          | -  | -                    | -   | -   | 20  | 30 |
| Menge an Montmorillonit od. FEF-Russ pro 100 Gew.-teile der Kautschukmasse | 5          | 10 | 0                    | 10  | 10  | 20  | 35 |

Tabelle VIII

| Tests  | Proben Nr. |      | Vergleichsproben Nr. |      |      |      |
|--|------------|------|----------------------|------|------|------|
|  | 5          | 6    | C10                  | C11  | C12  | C13  |
| Spannung bei 100%<br>Dehnung (MPa)                 | 3,0        | 4,2  | 1,1                  | 1,2  | 1,1  | 2,1  |
| Hystereseverlust<br>(%)                            | 14         | 19   | 8                    | 9    | 9    | 11   |
| Lagermodul (MPa)<br>bei 25°C                       | 10,1       | 14,9 | 3,9                  | 4,3  | 4,1  | 6,4  |
| Lagermodul (MPa)<br>bei 100°C                      | 8,8        | 11,4 | 3,3                  | 3,4  | 3,5  | 5,0  |
| Peaktemp. des me-<br>chanischen Ver-<br>lusts (°C) | -4         | -4   | -3                   | -4   | -1   | -1   |
| Quellung in<br>Benzol                              | 3,15       | 3,03 | 3,90                 | 3,92 | 3,86 | 3,80 |
| Mooney-Viskosität<br>(ML <sub>1+4</sub> , 100°C)   | 56         | 53   | 65                   | 50   | 68   | 74   |

## Patentansprüche

1. Verbundmaterial, enthaltend ein Harz aus der Gruppe Polymermassen auf Vinylbasis, hitzehärtend Harze, Polyester und Kautschuk und deren Mischungen und ein im Harz gleichmäßig dispergiertes schichtförmiges Silicat mit negativer Ladung, wobei eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt, und wobei das schichtförmige Silicat eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm (7 bis 12 Å) und einen Zwischenschichtabstand von mindestens 3,0 nm (30 Å) aufweist.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des schichtförmigen Silicats 0,05 bis 150 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Harzes beträgt.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Komplex und festen Kautschuk enthält, wobei der Komplex aus flüssigem Kautschuk mit einer positiv geladenen Gruppe und dem darin gleichmäßig dispergierten schichtförmigen Silicat besteht, wobei der Zwischenschichtabstand des schichtförmigen Silicats mehr als 3,0 nm (30 Å) beträgt und wobei der flüssige Kautschuk im festen Kautschuk gelöst ist.
4. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der flüssige Kautschuk ein Molekulargewicht von mehr als 1000 aufweist.
5. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtförmige Silicat im Komplex in einem Anteil von 20 bis 1000 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des flüssigen Kautschuks enthalten ist.
6. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim flüssigen Kautschuk um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe natürlicher Kautschuk, synthetischer Kautschuk, thermoplastische Elastomere und Gemische davon handelt.
7. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim festen Kautschuk um ein Dienkautschuk handelt.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Kautschuk ein Molekulargewicht von nicht weniger als 10 000 aufweist.
9. Verbundmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Komplexes 1 bis 10



Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks beträgt.

10. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Ruß enthält.

11. Verbundmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Rußes 0 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des festen Kautschuks beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung eines Verbundmaterials nach Anspruch 1, das folgende Stufen umfaßt:

— eine Ionenaustauschstufe, bei der ein schichtförmiges Silicatmaterial mit negativer Ladung, wobei eine negative Ladung eine Fläche von 0,25 bis 2,00 nm<sup>2</sup> (25 bis 200 Å<sup>2</sup>) auf der Schichtoberfläche besetzt, und einer Kationenaustauscherkapazität von 50 bis 200 Milliäquivalent pro 100 g einem Ionenaustausch mit einem Oniumsalz unterzogen wird;

— eine Mischstufe, bei der das dem Ionenaustausch unterzogene Silicatmaterial mit einem Monomeren und/oder Oligomeren eines Harzes aus der Gruppe polymere Massen auf Vinylbasis, hitzehärtende Harze, Polyester und Kautschuk und deren Mischungen gemischt wird; und

— eine Polymerisationsstufe, bei der das Monomer und/oder Oligomer in dem in der Mischstufe gebildeten Gemisch polymerisiert wird; oder

— eine Knetstufe, bei der das Gemisch mit festem Kautschuk verknetet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauschstufe durchgeführt wird, indem man das schichtförmige Silicatmineral und das Oniumsalz in Wasser oder einem gemischten Lösungsmittel aus Wasser und Lösungsmittel einweicht und vermischt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim schichtförmigen Silicatmineral um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Smectit-Tonmineral, Vermiculit und Halloysit handelt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Smectit-Tonmineral um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit und Stevensit handelt.

16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Oniumsalz um mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Ammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze handelt.

17. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst, aufweist, das mindestens eine der folgenden Funktionen erfüllt: Initiator für die Polymerisation des Harzes, Grundbestandteil für das Harz und Härter zur Vernetzung oder Härtung des Harzes.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst aufweist, das als Initiator dient und mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Carboxylgruppen, Aminogruppen und Isocyanatgruppen aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Oniumsalz ein Molekülgerüst aufweist, das als Härter dient und mindestens einen Bestandteil aus der Gruppe Arylgruppen, Allylgruppen und Aminogruppen aufweist.

- Leerseite -